

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-108019

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/00

G03G 9/08

G03G 15/01

G03G 15/08

(21)Application number : 2001-229248

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.07.2001

(72)Inventor : INABA KOJI

NAKAMURA TATSUYA

NONAKA KATSUYUKI

KAWAKAMI HIROAKI

HANDA TOMOHITO

MORIKI YUJI

YANAI SHINYA

NAKAGAWA YOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000228793

Priority date : 28.07.2000

Priority country : JP

(54) TONER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner having good electrostatic chargeability and environmental stability, keeping a good transfer rate even in continuous supply of paper and also having good fixability and to provide a method for producing the toner and an image forming method.

SOLUTION: The toner has toner particles containing at least a bonding resin, a colorant, a releasing agent and a sulfur-containing polymer and an external additive. The toner particles contain at least one element selected from the group comprising magnesium, calcium, barium, zinc, aluminum and phosphorus and the total content of the element is 100-30,000 ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3893258

[Date of registration]

15.12.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-108019
(P2002-108019A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

識別記号		F 1		チニート(参考)	
(51)Int.Cl. ⁷		G 0 3 G	9/00	2 H 0 0 5	
G 0 3 G	9/087				
	9/00		9/08	3 6 5	2 H 0 3 0
	9/08	3 6 5	15/01	J	2 H 0 7 7
	15/01		9/08	3 2 5	
	15/08	5 0 7		3 3 1	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-229248(P2001-229248)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社
(22) 出願日	平成13年7月30日(2001.7.30)	(72) 発明者	稲葉 功二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(31) 優先権主張番号	特願2000-228783(P2000-228783)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
(32) 優先日	平成12年7月28日(2000.7.28)	(72) 発明者	中村 運哉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ ン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100090538 弁理士 西山 康三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 発明の名称 トナー、トナーの製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な帯電性と環境安定性を有しており、連続通紙においても良好な転写率が保て、且つ良好な定着性を有するトナー、トナーの製造方法及び画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤及び硫黄元素含有重合体を含有するトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、該トナー粒子が、マダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量が10.0乃至30.0000ppmである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤及び硫黄元素含有重合体を含有するトナー粒子及び外添剤を有するトナーであって、

該トナー粒子が、マダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が10.0乃至30.0000ppm(トナー粒子質量基準)であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 硫黄元素含有重合体が、スルホン酸基を有する重合体であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を含有するモノマーに由来するユニットを0.01乃至2.0質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を含有するモノマーに由来するユニットを0.05乃至1.0質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項5】 硫黄元素含有重合体は、硫黄元素を含有するモノマーに由来するユニットを0.1乃至7質量%含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項6】 硫黄元素含有重合体が、少なくともスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドとピニル系芳香族炭化水素とを有する単量体系を重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 硫黄元素含有重合体が、少なくともスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリル酸エステルとを有する単量体系を重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 硫黄元素含有重合体が、少なくともスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド、ピニル系芳香族炭化水素及び(メタ)アクリル酸エステルを有する単量体系を重合することにより得られる共重合体であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 硫黄元素含有重合体は、ガラス転移点が一5.0乃至10.0℃であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 硫黄元素含有重合体は、ガラス転移点が一7.0℃より高く10.0℃以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 硫黄元素含有重合体は、ガラス転移点が一7.3乃至10.0℃であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 硫黄元素含有重合体は、残存モノマー

(2)

2

量が10.00ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 硫黄元素含有重合体は、残存モノマー量が30.0ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 硫黄元素含有重合体は、酸価が一3乃至80mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 硫黄元素含有重合体は、酸価が一5乃至40mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 硫黄元素含有重合体は、酸価が一1.0乃至3.0mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 硫黄元素含有重合体は、重量平均分子量が500乃至10000であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 硫黄元素含有重合体は、重量平均分子量が1000乃至7000であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 硫黄元素含有重合体は、重量平均分子量が500.0乃至5000.0であることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 硫黄元素含有重合体が、結着樹脂10.0質量部当り0.01乃至1.0質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 硫黄元素含有重合体が、結着樹脂10.0質量部当り0.01乃至1.0質量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 マダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の含有量の合計が一0.0乃至2.0000ppm(トナー粒子質量基準)であることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】 マダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の含有量の合計が一0.0乃至9.0000ppm(トナー粒子質量基準)であることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載のトナー。

【請求項24】 フロー式粒子検測定装置で計測される結着基準の円相当径一円形度スキヤタグラムにおけるトナーの平均円形度が0.920乃至0.995であり、円形度標準偏差が一0.040未満であることを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 フロー式粒子検測定装置で計測される結着基準の円相当径一円形度スキヤタグラムにおけるトナーの平均円形度が0.950乃至0.995であり、円形度標準偏差が一0.035未満であることを特徴

とする請求項1乃至24のいずれかに記載のトナー。

(3)

- とする請求項 1乃至 2.3 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 6】 フロー式粒子像測定装置で計測される偏散基準の円相当径一円形度スキャッタグラムにおけるトナーの平均円形度が 0.970 乃至 0.995 であり、円形度標準偏差が 0.013 以上 0.035 未満であることを特徴とする請求項 1乃至 2.3 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 27】 フロー式粒子像測定装置で計測される偏散基準の円相当径一円形度スキャッタグラムにおけるトナーの円相当偏散平均径 D₁ が 2〜10 μm であることを特徴とする請求項 1乃至 2.6 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 28】 フロー式粒子像測定装置で計測される偏散基準の円相当径一円形度スキャッタグラムにおける円形度 0.950 未満のトナーが、15 個数%以下である。
 【請求項 29】 トナーのデトラヒトロフラン (THF) の可溶成分のガルバニエーションクロマトグラフ (GPC) における重量平均分子量が、10000 乃至 150000 であることを特徴とする請求項 1乃至 2.8 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 30】 トナーのデトラヒトロフラン (THF) の可溶成分のガルバニエーションクロマトグラフ (GPC) における重量平均分子量が、50000 乃至 400000 であることを特徴とする請求項 1乃至 2.8 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 31】 離型剤がエステルワックスであり、且つ該エステルワックスがトナーの炭素数が同一のエステル化合物を 50〜95 質量%含有していることを特徴とする請求項 1乃至 3.0 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 32】 離型剤が、結着樹脂 100 質量部当たり 1乃至 40 質量部含有されていることを特徴とする請求項 1乃至 3.1 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 33】 離型剤が、結着樹脂 100 質量部当たり 5乃至 30 質量部含有されていることを特徴とする請求項 1乃至 3.1 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 34】 トナー粒子が、結着樹脂、炭素元素含有重合体の他に、更に結着系樹脂を含有していることを特徴とする請求項 1乃至 3.3 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 35】 結着系樹脂が、ポリエステルであることを特徴とする請求項 3.4 に記載のトナー。
 【請求項 36】 結着系樹脂が、ポリカーボネートであることを特徴とする請求項 3.4 に記載のトナー。
 【請求項 37】 結着系樹脂が、硬面 0.1〜3.5 mm K_{OH}/s であることを特徴とする請求項 3.4乃至 3.6 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 38】 結着系樹脂が、硬面 5〜30 mg KOH/s であることを特徴とする請求項 3.4乃至 3.6 のいずれかに記載のトナー。

4

- 【請求項 39】 結着系樹脂が、重量平均分子量 (M_w) 6,000 乃至 100,000 であることを特徴とする請求項 3.4乃至 3.8 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 40】 結着系樹脂が、重量平均分子量 (M_w) 6,500 乃至 45,000 であることを特徴とする請求項 3.4乃至 3.8 のいずれかに記載のトナー。
 【請求項 41】 少なくとも重合性単量体、着色剤、離型剤及び炭素元素含有重合体を含有する単量体組成物を、マゲネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び硫黄からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を有する水系媒体中に分散させ、造粒し、該水系媒体中で単量体組成物中の重合性単量体を重合してトナー粒子を製造し、該トナー粒子と外添剤とを混合するトナーの製造方法であって、
 該トナー粒子が、マゲネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び硫黄からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が 100乃至 30000 ppm (トナー粒子質量基準) であることを特徴とするトナーの製造方法。
 【請求項 42】 水系媒体中に存在するマゲネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び硫黄からなるグループから選ばれる元素が、分散安定剤として存在していることを特徴とする請求項 41に記載のトナーの製造方法。
 【請求項 43】 造粒時の水系媒体の pH が 4.5〜13 であることを特徴とする請求項 41又は 4.2 に記載のトナーの製造方法。
 【請求項 44】 造粒時の水系媒体の pH が 4.5〜7 であることを特徴とする請求項 41又は 4.2 に記載のトナーの製造方法。
 【請求項 45】 得られたトナー粒子を pH 3 以下の酸で洗浄することを特徴とする請求項 41乃至 4.4 のいずれかに記載のトナーの製造方法。
 【請求項 46】 得られたトナー粒子を pH 1.5 以下の酸で洗浄することを特徴とする請求項 41乃至 4.4 のいずれかに記載のトナーの製造方法。
 【請求項 47】 少なくとも重合性単量体、着色剤、離型剤及び炭素元素含有重合体を含有する単量体組成物を、マゲネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び硫黄からなるグループより選ばれる少なくとも一種の元素を有する水系媒体中に分散させ、造粒し、該水系媒体中で単量体組成物中の重合性単量体を重合してトナー粒子を製造し、該トナー粒子と外添剤とを混合するトナーの製造方法であって、
 得られるトナーが、請求項 2乃至 4.0 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とするトナーの製造方法。
 【請求項 48】 少なくとも静電荷保持体を帯電する帯電上層、静電荷保持体上に静電荷像を形成する静電荷像形成上層、該静電荷像を現像剤処理体により显持されるトナーにより現像し、トナー画像を形成する現像工

(4)

- 程、静電荷像保持体上に形成されたトナー画像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程、及び転写材上のトナー画像を定着する定着工程を有する画像形成方法であって、
 該トナーが、請求項 1乃至 4.0 のいずれかに記載のトナーであることを特徴とする画像形成方法。
 【発明の詳細な説明】
 【0001】
 【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法に用いられるトナー、該トナーの製造方法、及び該トナーを用いる画像形成方法に関する。
 【0002】
 【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第 2,297,691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報及び特公昭 43-24748 号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用いて転写し、転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せし複写物を得るものであり、その工程が複雑である。トナーは種々の方法でクリエーシブされ、上記の工程が繰り返される。
 【0003】 またさらに、一般的なブラックカラー画像を形成する方法について説明すると、感光ドラムの感光体を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のマゼンタ画像信号に応じて変調されたレーザー光により画像露光を行い、感光ドラム上に静電潜像を形成し、マゼンタトナーを保持するマゼンタ画像器により該静電潜像の現像を行い、マゼンタトナー画像を形成する。次に搬送されてきた転写材に転写帯電器によって前記の感光ドラムに現像されたマゼンタトナー画像を直接的あるいは間接的手段を用いて転写する。
 【0004】 一方、前記の静電潜像の現像を行った後の感光ドラムは、除電用帯電器により除電し、クリエーシブ手段によってクリエーシブを行った後、再び一次帯電器によって帯電し、同様にブラックトナー画像の形成及び前記マゼンタトナー画像を転写した転写材のブラックトナー画像の転写を行い、さらにイエロー色、マゼンタ色と順次同様に行って、4色のトナー画像を転写材に転写する。該 4色のトナー画像を有する転写材を定着ローラにより熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。
 【0005】 近年、このような複写装置は、単なる一般にいうオリジン原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。
 【0006】 このようなレーザービームプリンターに代

6

- 表される分野以外にも、基本エレクトロニクスを応用した普通紙フックスへの展開も急激に発展をとげつつある。
 【0007】 特に、今後急速な市場の伸びが考えられるパーソナルコンピュータ用のカラープリンター、パーソナルカラーコピーにおいてはより小型、軽量、高速、高画質、高信頼性への要求が強い。中でも初期開発を繰り返すという高信頼性に関しては継続し、トナー性能の向上によって消費電力の向上は不可欠な課題である。
 【0008】 トナーとキャリアとの摩擦帯電によって帯電荷量が決まる二成分現像システム、現像剤処理体と帯電付与材の摩擦によってのみ帯電荷量が決まる一成分現像システムどちらの場合においても各環境下における帯電量、帯電速度、帯電値の維持など改良する課題が残されている。
 【0009】 また、こうした課題をトナーの形状からコントロールするという観点から、懸濁重合法トナーが提案されている (特公昭 36-10231 号公報)。即ち、この懸濁重合法においては重合性単量体及び着色剤 (さらに必要に応じて重合開始剤、架橋剤、その他添加剤) を均一に溶解又は分散せしめて半量体組成物とした後、この半量体組成物を分散安定剤を含有する運搬層 (例えば水相) 中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものであり、粉砕法トナーに比較して粒径、及びその分布をコントロールしやすく、よって帯電前分布の狭いトナーを得ることができ、荷電量コントロールを可能にすることができ。
 【0010】 上記分散安定剤は、分散媒体中で分散質表面に付着し、その電気的親水性により分散質を均一に分散させる。従来技術において、こうしたイオン性、電気的親性を有する物質が十分に除去されていない場合にはトナーの帯電性にも悪影響を及ぼすことが一般的に知られている。
 【0011】 分散安定剤には、一般にポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子や硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの難水溶性無機物質が未使用される。しかしながら、これらの分散安定剤にあってはその除去が一般に困難で、特に、水溶性高分子にあっては水溶液が粘潤であるため、その除去が困難で、トナー表面に多量に残存しやすく、帯電帯電特性を阻害し、画質を極めて悪化させるという欠点があった。
 【0012】 これらの課題点を解決する方法として特開昭 46-130762 号公報、特開昭 61-22354 号公報、特開平 2-18046 号公報に開示されている。特開平 2-18046 号公報においては乾燥カルシウムを酸水溶液中に溶解し、重合性単量体組成物を攪拌下に懸濁分散させた後、水酸化アルカリを添加し、再度乾燥カルシウムを添加下に分散安定剤として析出させる方法が提案

(5)

7
されている。あるいは、特開図56-130762号公報、特開昭61-22354号公報では第三有機シリウムと塩化カルシウムとの付加物を分散安定剤として用いる方法が提案されている。
【0011】一方、分散安定剤の残存量を規定する提案としては、例えば、特開平8-50370号公報、特開平8-160661号公報が挙げられる。同様な思想で乳分散法における分散安定剤の残存量を規定した提案として、特開平9-218532号公報が挙げられ、さらに一般的な従来技術とは逆なものとして、特開平9-114125号公報などにおいては分散安定剤量をある程度以上設けることを提案している。

【0014】また、特開平1-217466号公報では、重合性単量体及び SO_3X 基を有する水溶性単量体と油性溶媒とからなる重合体系等を含有する単量体組成物を懸濁重合してトナーを製造する方法が提案され、特開2000-56518号公報では、ビニル系単量体と SO_3X 基含有(メタ)アクリルアミドからなる重合体系を含有するトナーが提案されており、これらの提案では、ある程度の帯電性が見られるが、両公報に記載された実施例を見ると、トナー中に存在する分散安定剤はほとんど除去されていまいと考えられ、残存する分散安定剤に起因する帯電性や塊状性といった問題を解決するためには十分なものではない。

【0015】

【発明の解決しようとする課題】本発明の目的は、前述の如き問題点を解決し得るトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0016】即ち、本発明の目的は、塊状性が小さく、良好な帯電性が得られるトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。
【0017】本発明の更なる目的は、環境熱が小さく、良好な画像濃度が得られるトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0018】本発明の更なる目的は、連続画像出力においても良好な帯電性が保てるトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0019】本発明の更なる目的は、良好な定着性を有するトナー及び該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤、難燃剤、硫黄元素含有重合体系を含有するトナー粒子および外添剤を有するトナーであって、該トナー粒子が、マダネシウム、カルシウム、バリウム、塩鉛、アルミニウム及び燐からなるグループより選ばれ

(5)

る少なくとも一種の元素を含有し、上記元素の含有量の合計が100乃至30000ppm(トナー粒子質量基準)含有することを特徴とするトナーに関する。また本発明は、上記トナーの製造方法及び上記トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】従来、湿式法においてトナーを製造する際に用いられる分散安定剤は、各粒子を均一分散させるというメリットを持つ反面、分散安定剤を完全に除去することが困難でトナー表面に多量に残留する場合には、厚膜帯電特性等に悪影響を生じ、特に高温高湿における画像特性が悪化するというデメリットを持っていた。

【0022】これに対して、本発明者らは燃焼焼付の結果、請求項記載の構成とすることで、環境に左右されず安定した帯電性を有し、且つ定着性にも優れており、良好な画像を得ることのできるトナーを見出した。

【0023】詳細なメカニズムに関してはまだ不明なところがあるが、本発明者らは以下のように考えている。
【0024】一般的に分散安定剤に起因するトナー粒子表面の残存物質とは、分散安定剤自体であり、その除去が不十分な場合、分散安定剤が塊状性を有しているため、トナー表面が水分を吸着し、その結果、トナーの帯電特性を低下させてしまう。

【0025】これに対し本発明のトナーにおいては、硫黄元素含有重合体系が含有されているため、硫黄元素含有重合体の硫黄元素と、分散安定剤に含有されるマダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の如き元素とが引き合い、安定した状態をとるようになり、トナー粒子の表面はもとより内部に分散して存在するようになると考えられる。特に、硫黄がスルホン酸基の状態で硫黄元素含有重合体に含有されている場合には、硫黄元素が上記の金属と極めて安定した状態を形成するようになり、トナー粒子全体への分散がより良好に行われるようになる。このようなトナー粒子においては、硫黄元素とマダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐の如き元素とが安定した状態で、トナー粒子の内部に多く存在するようになるため、水分の影響を受けにくくなり、帯電の環境安定性に優れたトナーとなる。特に、該重合体系がスルホン酸基を有する場合には、吸湿性が小さくなるため、水分に起因する帯電量の変動は極めて良好に抑制される。また、トナー粒子において、着色剤は凝集しやすいためであるが、本発明のトナーにおいては、硫黄元素と上記の元素とのトナー粒子内部への分散に乗じて、着色剤がほぐされてトナー粒子中への着色剤の分散が促進されるようになるため、トナー粒子中における着色剤の分散が良好に行われる。更には、着色剤の分散が高まることにより、着色剤粒の表面に付着した形でフックスの一部が結着剤層中に存在するような状態となり、トナーの定着性が向

9

10
トする。

【0026】即ち、本発明のトナーは、帯電の環境安定性を低下させるトナー粒子表面の分散安定剤の存在量を抑えつつ、トナー粒子内部への特定の金属元素の分散を促進させて、着色剤及びフックスの一部の分散を促し、良好な帯電性の達成に加えて、定着性及び着色力を改善したものである。

【0027】さらに、上記硫黄元素含有重合体系は、ある程度の酸値を有することが好ましく、一般的に塩基性を有することの多い着色剤との組み合わせにおいて、該重合体の酸と着色剤表面の塩基が結合し、いわば着色剤は表面処理された状態になる。このことにより着色剤を電荷のリークポイントとする電荷のリークが抑制され、トナーの帯電量分布がより均一になり、連続画像出力をした場合においても高い転写性を維持することができるとなる。また、酸と塩基の結合が生じることにより、硫黄元素含有重合体のトナー内部への分散に乗じて、トナー内部への着色剤の分散が更に良好に達成されるため、安定した画像濃度を得ることができるようになる。

【0028】さらに、詳しくは後述するが、該硫黄元素含有重合体のガラス転移点が50〜100℃であることや、上記重合体系がスルホン酸基を有する重合体系であり、該重合体系中のスルホン酸基を有するモノマーに由来するユニットの割合及び該重合体系中の残存モノマーの量が特定の範囲内にあるような場合には、連続画像出力における画像品質維持に更なる効果をもたらすことが確認されている。このような効果は、上記の如き構成とすることによって、水分の影響がより小さくなり、かつトナーの帯電量分布がより均一化することによるものと考えられる。この他に、硫黄元素含有重合体系と結着系樹脂を用いることで上述の効果に好影響を与えることも見出している。

【0029】本発明においては、トナー粒子がマダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び燐をトナー粒子質量基準で、合計100ppm乃至3000ppm含有しており、好ましくは100ppm乃至2500ppm、さらに好ましくは100ppm乃至2000ppm、最も好ましくは100ppm乃至9000ppm含有されていることが良い。

【0030】上記の金属元素の含有量が100ppm未満の場合には、硫黄元素含有重合体系と金属元素とが引き付け合った安定した状態を形成しにくく、トナー粒子内部への分散性が低下するようになり、そのため、着色剤のトナー粒子内部への分散を促進させる効果が十分に得られなくなり、帯電の安定性に劣るようになってしまう。また、100ppm未満であると、帯電のリークポイントがなくなるためトナーの厚膜帯電量が低湿環境下において、チャージアップし易くなる。さらに100ppm未満とするためには洗浄工程が複雑になり、生産効率が著しく低下する。

(6)

10

【0031】上記の金属元素の含有量が3000ppmを超える場合には、高温高湿下において、急激な帯電量アップが見られ、それに伴いカブリが発生する。さらに、低湿環境下での定着性が著しく低下し、フルカラーの画像形成時の劣着性につながる。

【0032】外着性を有するトナーにおいて上記元素の含有量の測定を行う場合には、トナーを洗浄した後、水中で振動を与えながら再洗浄することによって外添剤を除き、トナー粒子のみにしてから測定を行う。

【0033】具体的に一同を挙げると、

(1) 該外添剤を有するトナー10gを1.0%塩酸150ml中に添加し、2時間攪拌をする。

(2) 上記(1)の分散液をJIS P 3801 5種C(保留粒子径3μm)の濾紙を用いて、固液分離をする。

(3) 得られたケーキをイオン交換水150ml中に希釈し、攪拌をしつつ超音波分散を10分行う。

(4) 上記(3)の分散液をJIS P 3801 5種C(保留粒子径3μm)の濾紙を用いて、固液分離をする。

(5) 再度、イオン交換水150mlで洗浄する。

(6) 得られたケーキを40℃で24時間乾燥させる。

【0034】こうして外添剤を取り除いた後、トナー粒子に対して蛍光X線分析やプラズマ蛍光分析(ICP)やESCAなどの公知の分析手法を用いて上記元素の定量を行うことが出来る。

【0035】後述の実施例において、各元素の測定は、蛍光X線分析を用いて行い、その詳細はJIS-KO119に準ずる。

(1) 使用装置について

蛍光X線分析装置3080(理学電気(株))

試料プレス成型機MAEKAWA Testing Machine(MFGCo., LTD製)

(2) 換算線を作成について

定量目的の複合化合物をコーヒーマルを用いて5水外添し、サンプレを作成する。上記サンプレを試料プレス成型機を用いてプレス成形する。20テラールより複合化合物中(MM)Kaピーク角度(a)を決定する。蛍光X線分析装置中へ換算線サンプレを入れ、資料室を減圧し真空にする。以下の条件にて各々のサンプレのX線強度を求め換算線(重量比:Ppm表示)を作成する。

(3) 測定条件について

測定電圧、電圧 50kV、50〜70mA

20角度

結晶板

測定時間

60秒

(4) トナー粒子中の上記元素の定量について
1.乾燥量線と同様の方法でサンプレ成形した後、同じ測定条件にてX線強度を求め、換算線より含有量を算出する。

15

下してしもう。
 【0057】硫黄元素含有重合体の揮発分は0.01%乃至2.0%が好ましい。揮発分を0.01%未満とするために、揮発分除去工程が後述になり、揮発分が2.0%を超える場合には、高温高温下での希電、特に放電後の帯電に關して妨る様になる。尚、揮発分とは、高温(135℃)で1時間加熱したときに減少する重量の割合である。

【0058】硫黄元素含有重合体のMELTING INDEX値(MI値;g/10min)は、0.1乃至10.0が好ましく、より好ましくは0.2乃至8.0が良い。MI値が0.1未満の場合には樹脂の重量体への溶解が困難となり、モノマー系が不均一となるため、結果として良好な粒度分布を有するトナーが得られにくくなる。MI値が10.0を超える場合には、樹脂がシャープなルト過ぎるため、トナー化した時に耐ブロッキング性に劣るようになり、耐久性を低下させる傾向にある。MI値の測定方法は、JIS規格K7210のA法に準拠して行われ、測定値を10分値に換算する。

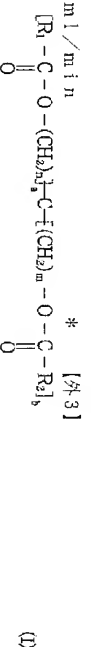
【0059】なお、上記の如き物性を求めるにあたって、硫黄元素含有重合体のトナーからの抽出を必要とする場合には、抽出方法は特に制限されるものではなく、任意の方法が扱える。

【0060】本発明に用いられる結着樹脂としては、公知の結着樹脂のいずれも用いることができ、例えばスチレン・アクリル酸エステル樹脂、スチレン・メタクリル酸エステル樹脂の如きスチレン系重合体またはアクリル樹脂が例示される。

【0061】離型剤としては、重量平均分子量(Mw)が350乃至4000、数平均分子量(Mn)が200乃至4000であることが好ましく、より好ましくはMwが400乃至3500、Mnが250乃至3500である。Mwが350未満、Mnが200未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する傾向にあり、Mwが4000を超え、Mnが4000を超える場合には、離型剤自体の結晶性が高まり、OHP定着画像の透明性が低下する傾向にある。

【0062】離型剤の分子量及び分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0063】(GPC測定条件)装置:GPC-150C(ウオータース社)
 カラム:GMH-MT30cm2連(東ソー社製)
 温度:135℃
 溶媒:オージクロロベンゼン(0.1%アイソノール添加)
 流速:1.0ml/min



【0071】(式中、a及びbは0～4迄の整数であ

(9)

*試料:0.15%の試料を0.4ml注入
 以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Marker-Hollowink法変式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0064】離型剤は、熔点(温度)0乃至200℃の範囲におけるDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークに對応する相度)が30乃至120℃、より好ましくは50乃至110℃であるものが良い。また、室温で固体の固体フッ素が好ましく、特に融点50乃至110℃の固体フッ素がトナーの耐ブロッキング性、多数枚耐久性、低温度着性、耐オフセット性の点で良い。

【0065】フッ素としては、パーフルオロエチレン、ポリオレフィンフッ素、アクリル系フッ素、アクリル系フッ素、アクリル系フッ素の如きポリメチレンフッ素、アミドフッ素、重脂肪族、長鎖アルコール、エスナルフッ素、ナトリウム及びこれらのグラフト化合物、フッ素化合物の如き誘導体が挙げられ、これらは低分子量成分が除去されたDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなものが好ましい。

【0066】好ましく用いられるフッ素としては、炭素数15乃至100個(直鎖状)のフルキアルコール、直鎖状脂肪族、直鎖状酸アミド、直鎖状エステル酸、モノタン系誘導体が挙げられる。これらフッ素から炭素数15以下の如き純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0067】さらに、好ましく用いられるフッ素は、フルキレンを真正下でフッ素重合酸又は低圧下でテトラフルレン又は、その他の結着剤を用いた低分子量のフルキレンポリマー、高分子量のフルキレンポリマーを熱分解して得られるフルキレンポリマーと重合する際に副生する低分子量フルキレンポリマーを分離精製したもの、一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアゾ法により得られる炭化水素ポリマーの蒸留液分を、或いは、蒸留液分を水素添加して得られる炭化水素から、特定の成分を抽出分別したポリマチレンフッ素が挙げられる。これらフッ素には酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0068】定着樹脂の透光性を向上させるためには、固体エスナルフッ素が好ましい。
 【0069】エスナルフッ素としては、下記式(1)乃至(Ⅴ)で示される化合物から形成されているものが挙げられる。

【0070】

【外3】

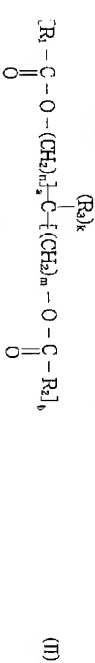


り、a+bは4である。R₁及びR₂は炭素数が1～4

16

17

0の有機基であり、R₁とR₂との炭素数が3以上である。m及びnは0～25の整数であり、mとnは同時*



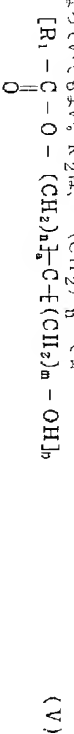
【0072】(式中、a及びbは0～3の整数であり、a+bは1乃至3であり、a+b+k=4である。R₁及びR₂は炭素数が1～40の有機基であり、R₁とR₂との炭素数が3以上である。R₃は炭素原子又は炭素数が1以上の有機基である。但し、a+b=2のと



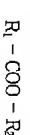
【0073】(式中、R₁及びR₃は炭素数6～32を有する有機基であり、R₁とR₃は同じものであっても、異なっても良い。R₂は炭素数1～20を有する*



【0074】(式中、R₁及びR₃は炭素数6～32を有する有機基であり、R₁とR₃は同じものであっても、異なってもよい。R₂は、-(CH₂)_n-で*



【0075】(式中、aは0～3の整数であり、bは1～4の整数であり、a+bは4である。R₁は炭素数が1～40の有機基である。m及びnは0～25の整数で*



【0076】(式中、R₁及びR₂は炭素数15～45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。)

【外9】

具体的には、以下のものが例示される。尚、以下に示す離型剤は、例示した構造式で表される化合物を50質量

*に0になることはない。)

【外4】

※き、少なくともR₃のどちらか一方は、炭素数が1以上の有機基である。kは1～3の整数である。m及びnは0～25の整数であり、mとnが同時に0になることはない。)

【外5】

★有機基を示す。)

【外6】

【外7】

◆あり、mとnが同時に0になることはない。)

【外8】

%以上含むものである。

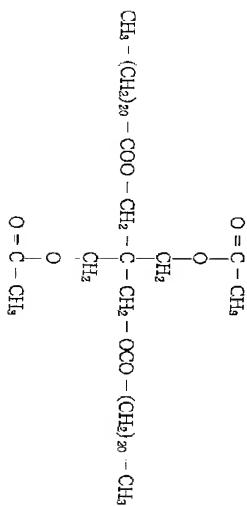
【0077】

(11)

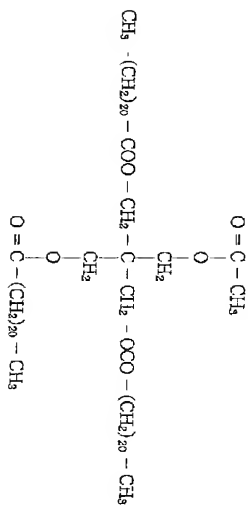
19

離型剤 No.1

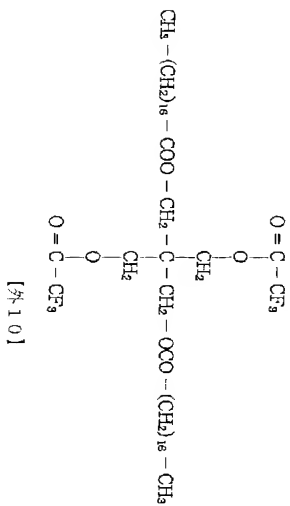
20



離型剤 No.2



離型剤 No.3



[0 0 7 8]

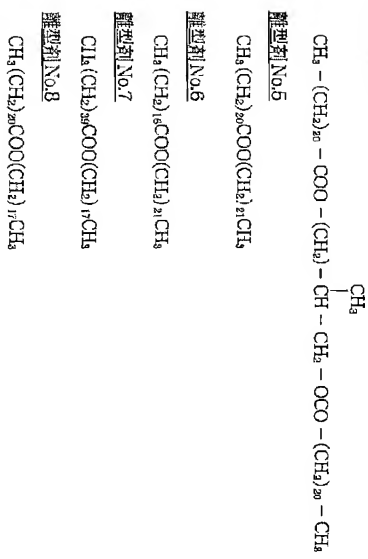
[外 1 0]

(12)

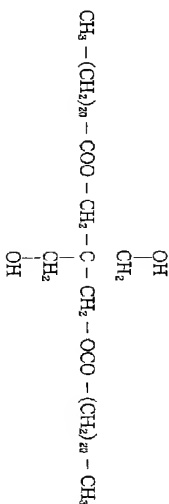
21

離型剤 No.4

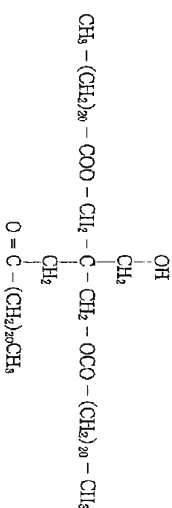
22



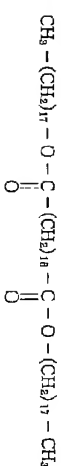
離型剤 No.9



離型剤 No.10



離型剤 No.11



離型剤 No.12



【 0 0 7 9 】 更に、トータルの炭素数が同一のエステル化合物を 5 0 ～ 9 5 質量 % (ワックス基準) 含有しているエステルワックスの中でも好ましい。トタルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量は、下記に説明するガスクロマトグラフィー法 (GC 法) によって測定することができる。

【 0 0 8 0 】 ガスクロマトグラフィー法 (GC 法) による炭素数が同一のエステル化合物の含有量の測定には、GC-17A (島津製作所製) が用いられる。試料は、予めトルエンに 1 質量 % 濃度で溶解させた溶液 1 μ l をオンカラムインジェクターを備えた GC 装置に注入す

る。カラムは、0.5mm 径×10m 長の Ultra 110V-1 (HT) を用いる。カラムは初め 40℃ から 40℃/min. の昇温スピードで 200℃迄昇温させ、更に 15℃/min. で、350℃迄昇温させ、次に 7℃/min. の昇温スピードで 450℃迄昇温させる。キャリアガスは、He ガスを 50kPa の圧力条件で流す。化合物種の同定は、別途炭素数が既知のアルカンを注入し同一の流出時間同士を比較したり、ガス成分をマススペクトロトグラフィーに導入することで構造を同定する。エステル化合物の含有量はクロマトグラム

の総ピーク面積に対するピーク面積の比を求めること

算出する。

【0081】離型剤として、上記の如き構造式を有するエスカルワックスを用いた場合には、良好な選別性を有し、且つ選別性に優れたトナーが得られる。

【0082】特に、この離型剤と硫黄元素含有重合体とを重合性単量体には溶解させた後、マダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム、或いは錳を有する分散安定剤が存在する本系媒体中に分散させ、その後、重合性単量体の重合反応を進めることによってトナーの製造を行った場合には、トナー粒子中におけるワックスの分散が良好に行なわれており、帯電量が大きく、且つ適正帯電値に到達するまでの速度が速く、さらに多数枚面欠において、摩擦帯電量の変動の少ない優れたトナーが得られる。

【0083】重合法により、トナーを生成する場合に、離型剤は、重合性単量体100質量部に対して1乃至40質量部（より好ましくは、10〜30質量部）配合することが好ましく、トナーとしては、結着樹脂100質量部当り離型剤1乃至40質量部（より好ましくは、10〜30質量部）含有されるのが望ましい。

【0084】溶融混練造粒法により、トナーを生成する場合に、離型剤はトナー中に結着樹脂100質量部当り1乃至10質量部（より好ましくは1〜5質量部）含有されていることが好ましい。

【0085】溶融混練造粒法による乾式トナー製造法に比べ重合法により製造においては、トナー内部に微細樹脂により多量の離型剤を付与化しき易いので乾式トナー製造と比較し、一般に多量の離型剤を用いることが可能となり、定着時のオフセット防止効果は更に優れたものとなる。

【0086】該離型剤の添加量が下限より少ないとオフセット防止効果が低下しやすく、上限を超える場合には両パーティンク効果が低下し耐オフセット効果にも悪影響を与えやすく、トナーのドラム融着、トナーの現像スリーパー融着を起こしやすく、重合法によりトナーを生成する場合には粒度分布の広いトナーが生成する傾向にある。

【0087】本発明に使用される離型剤は溶融度パラメータ（SP）値が、7.6〜10.5の範囲であることが好ましい。SP値が、7.6未満の値を示す離型剤は、用いる重合性単量体又はパーティンダー樹脂との相溶性が乏しく結果的にパーティンダー樹脂中への良好な分散が得られにくく、多数枚複製時又はプリント時において該離型剤の現像スリーパーへの付着が生じやすく、トナーの帯電量が変化しやすくなる。更に絶乾ドリ、トナー絶乾時のトナーの微度変動も起こしやすい。SP値が10.5を超える離型剤を用いる場合には、トナーを長期保存した際にトナー同士のドロッキングが発生しやすい。更に、パーティンダー樹脂との相溶性が良すぎるため定着時に

において定着部材とトナー間に十分な離型性層が形成しにくく、オフセット現象を起こしやすい。

【0088】溶解度パラメータ（SP）値は、原子団の加減性を利用したFedorsの方法（Polymer Eng. Sci., 14(2) 147(1974)）を用いて算出することができる。

【0089】本発明に使用される離型剤は、135℃における溶融粘度は1〜300cPであることが好ましく、更に好ましくは3〜500cPを有する離型剤が特に好ましい。1cPより低い溶融粘度を有する場合、非融性一成分現像方式で塗布インプリント等により現像スリープにトナー層を薄層コーティングする際、機械的なスリープによりスリープ汚染を招きやすい。二成分現像方法においてはキヤリア粒子とトナーとを用いて静電画像を現像する際に、トナーとキヤリア粒子間のスリープによりトナーがダメージを生じやすく、外添剤の埋没、トナーの脱落も生じやすい。300cPを超える溶融粘度を有する場合には、重合法を用いてトナーを製造する際、重合性単量体組成物の粘度が高くなり、粒度分布のシャープな微小粒径のトナーを得ることが困難となる。

【0090】離型剤の溶融粘度は、HAAKE社製VPR-500にてコンプレット型ローター（PR-1）を用いて測定することができる。

【0091】また、離型剤の軟化度は、14以下、好ましくは4以下、さらに好ましくは3以下が望ましい。針入度が14を超える場合には、感光ドラム表面上にフイルミシングが発生し易くなる。尚、針入度の測定は、JIS-K2235に準ずる。

【0092】なお、上記の如き物性を求めるにあたって、離型剤のトナーからの抽出は必要とする場合には、抽出方法は特に制限されるものでなく、任意の方法が採える。

【0093】一例を挙げると、所定量のトナーをトルエンにてソックスレー抽出し、得られたトルエン可溶分を溶剤を除去した後、クロマトグラフ不溶分を得る。

【0094】その後、IR法などにより同定分析をする。

【0095】また、定着に関しては、DSCなどにより定量分析を行う。

【0096】本発明のトナーは、結着樹脂の他に、縮合系樹脂を添加してもよい。縮合系樹脂を添加すること、重合法トナーの場合、選別性、荷電量の線安定性、現像性及び耐水性を向上させることが可能である。

該縮合系樹脂は、重量平均分子量（M_w）が6,000乃至100,000であることが好ましく、より好ましくは6,500乃至85,000、更に好ましくは6,500乃至45,000である。

【0097】縮合系樹脂の重量平均分子量が6,000未満の場合、連続面微出力においてトナー表面の外添剤が耐久によって埋没しやすく、転写性の低下を招きやす

くなる。逆に、重量平均分子量が100,000を超える場合には、重合性単量体は縮合系樹脂を溶解するのに時間を多く費やしてしまう。さらに、重合性単量体組成物の粘度が上昇し、粒径が小さくかつ、粒度分布の偏ったトナーが増える傾向がある。

【0098】該縮合系樹脂は、数平均分子量（M_n）が3,000乃至80,000であることが好ましく、より好ましくは3,500乃至60,000、更に好ましくは3,500乃至12,000である。該縮合系樹脂は、アルベミニーションクロマトグラム（GPC）における分子重量分布のメインピーク値（M_p）が、分子量4,500乃至40,000の領域、より好ましくは分子重量6,000乃至30,000の領域に存在することが良い、より好ましくは分子重量6,000乃至20,000の領域である。上記範囲外であると重量平均分子量の増えと同様の傾向を示す。

【0099】該縮合系樹脂はM_w/M_nが1.2乃至3.0、より好ましくは1.5乃至2.5が良い。M_w/M_nが1.2未満の場合には、トナーの多数収耐久性及び耐オフセット性が低下し、3.0を超える場合には、低湿定着性の面で、範囲内のものよりも、若干劣っている。

【0100】該縮合系樹脂はガラス転移点（T_g）が、50乃至100℃、好ましくは50乃至95℃が良い。より好ましくは55乃至90℃が良い。ガラス転移点が50℃未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低くなる。ガラス転移点が100℃を超える場合には、トナーの耐湿気オフセット性が低下する。なお、T_gは中点法により求められる値を示す。

【0101】該縮合系樹脂の微細（mg KOH/g）は、0.1乃至3.5、好ましくは3乃至3.5、より好ましくは4乃至3.5、さらに好ましくは5乃至3.0である。酸価が0.1未満の場合には、トナーの帯電量の立ち上がりが遅く、カブリが生じやすくなる。酸価が3.5を超える場合には、高湿高温下に放置した後のトナーの摩擦帯電特性が変動しやすく、連続面微出力において画像濃度が変動しやすくなる。さらに、縮合系樹脂の微細が3.5を超える場合には、縮合系樹脂のポリマー相互間の親和力が強くなるために縮合系樹脂が重合性単量体には溶解しにくくなり、均一な重合性単量体組成物を調製するのに時間がかかるようになる。

【0102】該縮合系樹脂の水酸基価（mg KOH/g）は、0.2乃至5.0、好ましくは0.5乃至5.0、より好ましくは7乃至4.5であるのが良い。水酸基価が0.2未満の場合には、水系媒体中の重合性単量体組成物の粒子の表面に縮合系樹脂の存在化が起こりにくくなる。水酸基価が5.0を超える場合、最遠範囲内のもに比較すると、高湿高温下において放置した後のトナーの帯電量特性が若干低くなる傾向が見られ、連続面微出力において画像濃度が変動しやすい。尚、該縮合系樹脂の抽出は

特に制限されるものではなく、任意の方法が採える。

【0103】本発明においては、縮合系樹脂の炭素（AV1）と硫黄元素含有重合体の炭素（AV2）とを、AV1<AV2の割合を満たしていることが好ましい。この場合には、湿式法によるトナー粒子の製造時の造粒工程において、水系媒体中で、硫黄元素含有重合体が液滴の最表面に偏在するようにするため、分散安定剤に由来するマダネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム及び錳の如き金属とが液滴機能的増加し、より安定した構造を形成しやすくなり、トナー粒子の内部への分散性がより高まる。

【0104】該縮合系樹脂は、結着樹脂100質量部に對して0.1〜20質量部用いられることが好ましく、より好ましくは1〜5質量部である。

【0105】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂のGPCによる分子重量及び分子重量分布は以下の方法で測定される。

【0106】40℃のヒートチャンベラ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムは、溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を100μl注入して測定する。試料の分子重量測定にあたっては、試料の有する分子重量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線、対数値とカウンタ数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子重量が102〜107程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはR1（屈折率）検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンジメチルカラムを複数本組み合わせたのが良く、たとえば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807、800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel1000H（H XL）、G2000H（H XL）、G3000H（H XL）、G4000H（H XL）、G5000H（H XL）、G6000H（H XL）、G7000H（H XL）、TSK guard columnの組み合わせが挙げられる。

【0107】試料は以下のようにして作製する。

【0108】試料をテトラヒドロフラン（THF）中に入れ、数時間攪拌した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体化がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプリング処理（バイザーサイエスH-45〜0.5μm、たとえば、バイザーサイエスH-2.5〜5、東ソー社製、エキバロシス25CR、ゲルマン・サイエンス、ジヤパン社製などを利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5〜5mg/mlとなるように調整する。

(15)

27

【0109】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂のガラス転移点はDSC測定により求められる。

【0110】DSC測定では、測定原理から、高精度の内熱式力熱型を示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0111】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。測定は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度安定10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0112】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂の機械性は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0707に準ずる。

【0113】試料1g中に含有されている遊離脂肪酸、脂肪酸などを中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を酸価といい、次によって試験を行う。

【0114】(1) 試験

(a) 溶剤の調製

試料の溶剤としては、エチルエーテル-エチルアルコール混液(1+1または2+1)またはベンゼン-エチルアルコール混液(1+1または2+1)を用いる。これらの溶液は使用前にフェノールナトリウムを示示薬として0.1モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール

$$A = \frac{B \times 1 \times 5.611}{S}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{A: 酸価 (mg KOH/g)} \\ \text{B: 0.1モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ \text{S: 試料 (g)} \end{array} \right.$$

【0118】硫黄元素含有重合体および縮合系樹脂の水酸基価は以下のように求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【0119】試料1gを測定の方法によってアセチル化するとき水酸基と結合した酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を水酸基価といい、つぎの試験、操作および計算式によって試験を行う。

【0120】(1) 試験

(a) アセチル化試験の調製

無水酢酸25mlをメスフラスコ100mlに入れ、ピリジンを加えて全量を100mlにし、十分に振りまぜる。(場合によっては、ピリジンを追加してもよい)。アセチル化試験は、脱気、脱酸ガスおよび機の蒸気に触れないようにし、褐色びんに保存する。

(b) フェノールナトリウム溶液の調製

フェノールナトリウムをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c) 0.2モル/リットルの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液の調製

水酸化カリウム35gをできるだけ少量の水に溶かし、エチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットル

28

* コール溶液で中和しておく。

(b) フェノールナトリウム溶液の調製

フェノールナトリウム1gをエチルアルコール(95v/v%)100mlに溶かす。

(c) 0.1モル/リットルの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液の調製

水酸化カリウム7.0gをできるだけ少量の水に溶かしエチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットルとし、2〜3日放置後を通する。標定はJIS-K8006(試験の全量試験中適宜に関する基本事項)に準じて行う。

【0115】(2) 操作

試料1〜20gを正しくはかりとり、これに溶剤100mlおよび指示薬としてフェノールナトリウム溶液数滴を加え、試料が完全に溶けるまで十分に振る。固体試料の場合は水溶上で加温して溶かす。冷却後これを0.1モル/リットルの水酸化カリウム-エチルアルコール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒持続したときを中和の終点とする。

【0116】(3) 計算式 つぎの式によって酸価を算出する。

【0117】

【外11】

29

【外12】

$$A = \frac{(B-C) \times 1 \times 28.05}{S} + D$$

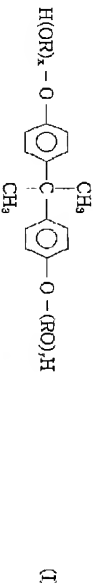
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{A: 水酸基価 (mg KOH/g)} \\ \text{B: 空試験の0.5モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ \text{C: 本試験の0.5モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液の使用量 (ml)} \\ \text{D: 0.5モル/リットルの水酸化カリウムエチルアルコール溶液のオフセット} \\ \text{S: 試料 (g)} \\ \text{D: 酸価 (mg KOH/g)} \end{array} \right.$$

【0124】本発明の縮合系樹脂としては、ポリエスチル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、セルロースの如き前脂を用いることができる。より好ましくは材料の多様性からポリエスチルが望まれる。

【0125】縮合系樹脂として用いられるポリエスチル及び誘導型剤として用いられるエスチルワックスの製造方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボン酸及びその誘導体からの合成、マイケル不可反応に代表されるエスチル基導入反応、カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、酸ハロゲン化物とアルコール化合物からの反応、エスチル交換反応で製造される。触媒としては、エスチル反応に使う一般の酸性、アルカリ性触媒、例えば酢酸亜鉛、チタン化合物などであり、その後、再結晶法、蒸留法などにより高純度化させてもよい。

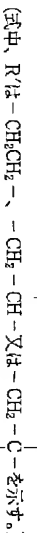
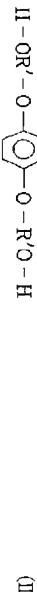
*

【外13】



【0130】(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x、yはそれぞれ1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2〜10を示す。)で示されるビスフエノ※

【外14】



【0131】で示されるジオールの如きジオール類が挙げられる。

【0132】2面のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ジフェニル-P・P'-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-P・P'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ジフェノキシエタン-P・P'-ジカルボン酸の如きビスフェノール系ジオールが挙げられる。

【0133】特に好ましいフェノール成分としては前記(1)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、ノドデセニルコハク酸、又エチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットル

(16)

29

30

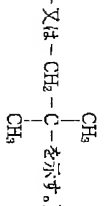
【0126】特に好ましい製造方法は、原料の多様性、反応のしやすさからカルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応である。

【0127】縮合系樹脂としてポリエスチルを用いる際のポリエスチルの組成について以下に説明する。

【0128】ポリエスチルは、全成分中45〜55mol%がアルコール成分であり、55〜45mol%が酸成分であることが好ましい。

【0129】アルコール成分としては、エチルグリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサングリコール、ホスホビスフェノールA、下記式(1)

【外13】



※一誘導体、又は下記式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、ノドデセニルコハク酸、又エチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットル

【0133】特に好ましいフェノール成分としては前記(1)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、ノドデセニルコハク酸、又エチルアルコール(95v/v%)を加えて1リットル

31

の如きジカルボン酸が挙げられる。

【0134】 既述の示唆は、2 種のジカルボン酸及び 2 面のジオールから合成することにより得ることが可能であるが、場合により、3 値以上のポリカルボン酸又はポリオールを本発明に影響を与えない範囲で少量使用しても良い。

【0135】 3 値以上のポリカルボン酸としては、トリメリック酸、ピロメリック酸、シクロヘキサントリカルボン酸類、2, 5, 7-オクタントリカルボン酸、1, 2, 4-オクタントリカルボン酸、1, 2, 4-アザオクタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシルプロパン、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、デトラ (メチレンカルボキシル) メタン、1, 2, 7, 8-オクタントラカルボン酸及びそれらの無水物が挙げられる。

【0136】 3 価以上のポリオールとしては、スルピトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、シヨ糖、1, 2, 4-メタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-アザトリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0137】 本発明のトナーは、荷電制御剤を使用しても良い。

【0138】 トナーを食荷電性に制御する荷電制御剤としては、下記の物質が挙げられる。例えば、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ金属化合物、アゼチルアゼト金属化合物、尿素誘導体、含金属ナリチル酸系化合物、含金属ナフトヒ酸系化合物、4 級アゾモニウム塩、カリウムアゼン、有機茶化合物、ノンメタルカルボキチル系化合物及びその誘導体が挙げられる。

【0139】 又、トナーを正荷電性に制御する荷電制御剤としては、「配の物質がある。例えば、ニグロシン及び脂肪族金属塩による炭素性物、トリブチルベンゾルアゾモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトルホルン酸塩、テトラブチルアゾモニウムテトラフルオロボレート等の 4 級アゾモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ酸剤、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ酸剤 (レーキ化剤) としては、リンタンデンスン酸、リンモリブデン酸、リンタンデンスンモリブデン酸、タンニン酸、ラカリン酸、没食子酸、フェリソニン化物、フェロソニン化物等)、高熱熱分解の金属塩：ジチルススズオキサイド、ジオクチルススズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジチルススズボレート、ジオクチルススズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジアルガノスズボレート類；これらを出

(17)

述あるいは 2 種類以上組み合わせることもできる。これらの中でも、ニグロシン、4 級アゾモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0140】 荷電制御剤は、トナー中の結着樹脂 100 質量部当り、0. 01乃至 20 質量部、より好ましくは 0. 5乃至 10 質量部となる様に含有させるのが良い。

【0141】 本発明のトナーは、着色剤を含有している。黒色着色剤としては、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に顔色されたものが利用される。

【0142】 イエロー着色剤としては、顔料系としては、複合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. 1. Pigment Yellow 3, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 23, 24, 60, 62, 74, 75, 83, 93, 94, 95, 99, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 111, 117, 123, 128, 129, 130, 139, 147, 148, 150, 166, 168, 169, 177, 179, 180, 181, 183, 185, 191; 1. 191, 192, 193, 199が好適に用いられる。染料系としては、例えば、C. 1. solvent Yellow 33, 56, 79, 82, 93, 112, 162, 163, C. 1. d isperse Yellow 42, 64, 201, 211が挙げられる。

【0143】 マゼンタ着色剤としては、複合アゾ化合物、ジテピロピロール化合物、アフトラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリノン化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ビグメントレッド 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 57; 1, 81; 1, 22, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221, 254, C. 1. ビグメントブルー 1, 7, 15, 15; 1, 15; 2, 15; 3, 15; 4, 60, 62, 66が特に好適に利用される。

【0144】 シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アフトラキノロン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. 1. ビグメントブルー 1, 7, 15, 15; 1, 15; 2, 15; 3, 15; 4, 60, 62, 66が特に好適に利用される。

【0145】 これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐水性、OH 透過性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は結着樹脂 100 質量部に対し、1乃至 20 質量部となる様に添加して用いられる。

【0146】 さらに本発明のトナーは磁性体を含有させ

32

33

磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性体は着色剤の役割を兼ねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化物；鉄、ニバルト、ニッケルの如き金属、或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アルミニウム、ベリリウム、ヒスズ、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンタム、バナジウムの如き金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【0147】 本発明に用いられる磁性率は、より好ましくは、表面積置かれた磁性体が好ましく、重合法トナーに用いる場合には、重合阻害のない物質である表面積置剤により、疎水化処理を施したものが好ましい。このように表面積置剤としては、例えばシランカップリング剤、チタニウムカップリング剤を挙げることができる。

【0148】 これらの磁性体は平均粒子が 2 μm 以下、好ましくは 0. 1〜0. 5 μm 程度のものが好ましい。

トナー中に含有させる量としては結着樹脂 100 質量部に対し 20〜200 質量部、特に好ましくは 40〜150 質量部となる様に含有させるのが良い。

【0149】 796 kA/m (10 kエルステッド) 印加での磁気特性が吸磁力 (Hc) 1. 59〜23. 9 kA/m (20〜300 エルステッド)、飽和磁化 (os) 50〜200 emu/g、残留磁化 (or) 2〜20 emu/g の磁性体が好ましい。

【0150】 本発明においては、トナーにおける各種の特性向上を目的とした外添剤が用いられる。外添剤としては、耐久性の点から、トナーの体積平均径の 1/5 以下の直径であるものが好ましい。結着剤の直径は、電子顕微鏡におけるトナーの表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした外添剤としては、たとえば、以下のようなものが用いられる。

【0151】 流動化付与剤としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、ノドプロカルサイトの如き金属酸化物、カーボンブラック、フッ化カーボンが挙げられる。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0152】 結着剤としては、チタン酸スズ、トリチク

(18)

34

＊、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムの如き金属酸化物、酸化ケイ素の如き金属酸化物、炭化ケイ素の如き炭化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウムの如き金属酸化物が挙げられる。

【0153】 滑剤としては、フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪族金属塩が挙げられる。

【0154】 荷電制御剤粒子としては、酸化銅、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムの如き金属酸化物、カーボンブラックが挙げられる。

【0155】 これら外添剤は、トナー粒子 100 質量部に対し、0. 1〜10 質量部が用いられ、好ましくは、0. 1〜5 質量部が用いられる。これら外添剤は、単独で用いても良く、また複数を併用しても良い。

【0156】 本発明のトナーは、凝集度が 1〜50%、より好ましくは 1〜30%、更には 4〜30%、特に 4〜20% であることが流動性の点で好ましい。トナーの凝集度は、値が小さい場合にはトナーの流動性が高く、値が大きさい場合にはトナーの流動性が低いと判断される。トナーの凝集度は、以下の方法で測定される。

【0157】 バグダーテスカー (ホノカミマイクロ社製) の振動篩を亘り、振動台に日間き 3.3 μm (40 mesh)、77 μm (20 mesh)、154 μm (100 mesh) の篩を目網の狭い順に重ねる様に、即ち、日間き 154 μm の篩が最上位となる様に、下から日間き 3.3 μm の篩、日間き 77 μm の篩、日間き 154 μm の篩の順に重ねてセットする。このセットした日間き 154 μm の篩上に試料を乗せ、振動台への入力電圧が 1.5 V になる様に、その際の振動台の振幅が 60〜90 μm の範囲に入る様に調整し、約 2.5 秒間振動を加え、その後、各篩上に残った試料の重量を測定し、下式に基づき凝集度を得る。凝集度の値が小さい程、トナーの流動性は高い。なお、サンプル量は 5 g とし、常温常湿環境 (20℃/60%RH) 下に 7 日間放置させるとを測定する。

【0158】

【外 15】

$$\begin{aligned}
 \text{凝集度 (\%)} &= \frac{\text{日間き } 154\mu\text{m の篩上の試料重量(g)}}{\text{日間き } 77\mu\text{m の篩上の試料重量(g)}} \times 100 \\
 &+ \frac{\text{日間き } 77\mu\text{m の篩上の試料重量(g)}}{\text{日間き } 33\mu\text{m の篩上の試料重量(g)}} \times 100 \times 0.2 \\
 &+ \frac{\text{日間き } 33\mu\text{m の篩上の試料重量(g)}}{\text{日間き } 10\mu\text{m の篩上の試料重量(g)}} \times 100 \times 0.2
 \end{aligned}$$

【0159】 本発明のトナーのガラス転移点 (Tg) は 0℃未満の場合には、トナーの前プロシキング性が低下する。ガラス転移点が 90℃を超える場合には、トナーの耐低温オフセット性、オーナーベックプロシキングター

(19)

用フィルムの透過画像の透明性が低下する。

【01601】また本発明のトナーは、DSC測定による吸熱ピークの半値幅が、14℃以下、好ましくは、7℃以下、さらに好ましくは4℃以下であることが好ましい。半値幅が14℃を超える場合には、連続画像出力の際に、静電荷蓄積特性を含めた周辺部材への汚染を招き、均一性の良好な画像が得られない。

【01611】本発明のトナーのガラス転移点、半価線の測定も上述のDSC測定と同様にして求められる。基本操作は、JIS-K0070に準ずる。

【01621】トナー中の結着剤脂肪のTHF不溶分の含有量は、90質量％以下、より好ましくは70質量％以下、最も好ましくは65質量％以下が好ましい。造紙工程が加わるものに関しては30質量％以下、より好ましくは20質量％以下、最も好ましくは15質量％以下であることが好ましい。

【01631】結着剤脂肪のTHF不溶分とは、THF溶液に對して不溶性となった超高分子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の質量割合を示す。結着剤脂肪のTHF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【01641】結着剤脂肪1gを秤量し（W1g）、円筒濾紙（例えば両洋濾紙製N0.86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、THF溶液としてTHF100～200mlを用いて6時間抽出しTHF溶液によって抽出された不溶成分をエバポレーした後、100℃で数時間真空乾燥しTHF可溶樹脂成分量を秤量する（W2g）。結着剤脂肪のTHF不溶分は下記式から算出される。

【01651】

【外161】

結着剤脂肪のTHF不溶分（質量％）＝ $\frac{W_2-W_1}{W_1} \times 100$

【01661】本発明のトナーは、前記プロセス粒子像測定装置で計測されるトナーの個数基準の円相当径一円形度スヤックグラフAにおいて、円相当個数平均径D1（μm）は2乃至10μmであることが好ましく、且つ、該トナーの平均円形度が0.920乃至0.995で、円形度標準偏差が0.040未満であることが好ましい。より好ましくは平均円形度が0.950乃至0.995で、円形度標準偏差が0.035未満であることが良い。さらに好ましくは平均円形度が0.970乃至0.995で、円形度標準偏差が0.015乃至0.035未満であることが望まれる。また、円形度0.950未満のトナーの含有量が13質量％以下であることが好ましい。さらに、円相当個数平均径の標準偏差を円相当個数平均径で割った個数変動係数は、0.35以下、特に0.30以下が好ましい。

【01671】円相当個数平均径が2乃至10μmであるトナーは、画像の輪郭部分、特に文字画像やラインパツ

36

ーンの現象での再現性に優れたものである。しかし、一般にトナーを小粒径にするとは必然的に微粒子のトナーの存在率が高くなる為、トナーを均一に帯電させることが困難となり画像カブリを生じるばかりか、静電蓄積相持作表面や現象残留帯体への付着力が高くなり、結果として現象特性の低下が生じてしまいやうい。

【01681】しかし、トナーの円形度頻度分布の平均円形度を0.920乃至0.995、好ましくは0.950乃至0.995、より好ましくは0.970乃至0.995とすることにより、従来では困難であった小粒径を呈するトナーの転写性が大幅に改善されると共に現象能力も格段に向上する。

【01691】又、本発明のトナーは、円形度標準偏差が0.040未満、好ましくは0.035未満とすることにより、現象性に關する問題を大幅に改善することが出来る。

【01701】その理由としては、この様な円形度標準偏差を有するトナーは、各々のトナーの帯電特性が均一に近いため、トナー層厚規制部材や現象剤吐出部材から均一、且つ、良好な帯電率電付与とトナーの飛送力を受けことが出来る為、現象転写特性上のトナー帯電量やトナーコート量を適切なものとするが可能となるからだと考えている。

【01711】本発明の如き複素元素含有重合体を含んでおり、かつ特定の元素を含有するトナーが、上記の円形度の分布を有することで、常態常溫環境下だけでなく、低温低温から高温高温といったあらゆる環境下において、上記円形度に入らないトナーよりも帯電性及び転写性がさらに改善されるため、ベタ部、ライン部の現象効率や転写効率が向上し、均一性の高い画像が得られる。この理由は、複素元素含有重合体を含む特定元素を含有するトナ構成とすることで、吸湿性に關する影響を受けず、電荷リークにも優れ、環境依存性に有利なることに加え、円形度分布の規定により、さらにトナーの帯電量分布の均一化が促進されたことによる効果ではないかと考えている。

【01721】上記の如き形状を有するトナーは、デジタル方式の微小スポット造像を現象する場合や、中間転写体を用い多数回の転写を行うフルカラー画像形成の際に非常に有効で、画像形成装置とマツチングも良好なものとなる。

【01731】本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜底面電子社製フロー式粒分装置FPIA-1000を用いて測定を行い、測定された粒子の円形度を下式により求め、さらに下式で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数で除した値を平均円形度と定義する。

【01741】

【外171】

(20)

円形度＝ $\frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周円長}}{\text{粒子の投影像の周円長}}$

平均円形度 $\bar{c} = \sum_{i=1}^n (c_i/m)$

円形度標準偏差SDc＝ $\left[\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2 / m \right]^{1/2}$

 【01751】なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及び円形度標準偏差値の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.400～1.000の範囲を0.010間隔で、0.400以上0.410未満、0.410以上0.420未満・・・0.990以上1.000未満及び1.000の如くに61分割し、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及び円形度標準偏差の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度及び円形度標準偏差の各値と、上述した各粒子の円形度を直接利用する算出式によって算出される平均円形度及び円形度値

38

差偏差の各値との誤差は、非常に少なく、実質的に無視できる程度であり、本発明においては、京山時間の遅格化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱以上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接利用する算出式の概念を利用し、一部変更したこの様な算出法を用いても良い。

【01761】又、円相当個数平均径（D1）とは、トナーの個数基準の粒径頻度分布の平均値を表し、粒度分布の分割点iでの粒径（中心値）をdi、頻度をfiとすると下式の如く表される。

【01771】

【外181】

円相当個数平均径D1＝ $\sum_{i=1}^n (f_i \times d_i) / \sum_{i=1}^n f_i$

【01781】本発明における粒度分布の分割点は、下表に示されるとおりである。

【01791】

【表181】

50

(21)

粒径範囲 (μm)	粒度範囲 (μm)	粒度範囲 (μm)	粒度範囲 (μm)
0.50~0.61	3.09~3.18	15.92~16.40	82.16~84.55
0.61~0.63	3.18~3.27	16.40~16.88	84.55~87.01
0.63~0.65	3.27~3.37	16.88~17.37	87.01~89.55
0.65~0.67	3.37~3.45	17.37~17.88	89.55~92.17
0.67~0.69	3.45~3.57	17.88~18.40	92.17~94.85
0.69~0.71	3.57~3.67	18.40~18.94	94.85~97.65
0.71~0.73	3.67~3.78	18.94~19.49	97.65~100.48
0.73~0.75	3.78~3.89	19.49~20.06	100.48~103.41
0.75~0.77	3.89~4.00	20.06~20.65	103.41~106.43
0.77~0.80	4.00~4.12	20.65~21.25	106.43~109.53
0.80~0.82	4.12~4.24	21.25~21.87	109.53~112.73
0.82~0.84	4.24~4.36	21.87~22.51	112.73~116.02
0.84~0.87	4.36~4.49	22.51~23.16	116.02~119.41
0.87~0.89	4.49~4.62	23.16~23.84	119.41~122.89
0.89~0.92	4.62~4.76	23.84~24.54	122.89~126.48
0.92~0.95	4.76~4.90	24.54~25.25	126.48~130.17
0.95~0.97	4.90~5.04	25.25~25.99	130.17~133.97
0.97~1.00	5.04~5.19	25.99~26.76	133.97~137.88
1.00~1.03	5.19~5.34	26.76~27.53	137.88~141.90
1.03~1.06	5.34~5.49	27.53~28.33	141.90~146.05
1.06~1.09	5.49~5.65	28.33~29.16	146.05~150.31
1.09~1.12	5.65~5.82	29.16~30.01	150.31~154.70
1.12~1.16	5.82~5.99	30.01~30.89	154.70~159.21
1.16~1.19	5.99~6.16	30.89~31.79	159.21~163.86
1.19~1.23	6.16~6.34	31.79~32.72	163.86~168.64
1.23~1.26	6.34~6.53	32.72~33.67	168.64~173.56
1.26~1.30	6.53~6.72	33.67~34.65	173.56~178.63
1.30~1.34	6.72~6.92	34.65~35.67	178.63~183.84
1.34~1.38	6.92~7.12	35.67~36.71	183.84~189.21
1.38~1.42	7.12~7.33	36.71~37.78	189.21~194.73
1.42~1.46	7.33~7.54	37.78~38.88	194.73~200.41
1.46~1.50	7.54~7.76	38.88~40.02	200.41~206.26
1.50~1.55	7.76~7.99	40.02~41.18	206.26~212.28
1.55~1.59	7.99~8.22	41.18~42.35	212.28~218.46
1.59~1.64	8.22~8.45	42.35~43.62	218.46~224.86
1.64~1.69	8.45~8.71	43.62~44.90	224.86~231.42
1.69~1.73	8.71~8.95	44.90~46.21	231.42~238.17
1.73~1.79	8.95~9.22	46.21~47.56	238.17~245.12
1.79~1.84	9.22~9.49	47.56~48.94	245.12~252.28
1.84~1.89	9.49~9.77	48.94~50.37	252.28~259.64
1.89~1.95	9.77~10.05	50.37~51.84	259.64~267.22
1.95~2.00	10.05~10.35	51.84~53.35	267.22~275.02
2.00~2.06	10.35~10.65	53.35~54.91	275.02~283.05
2.06~2.12	10.65~10.95	54.91~56.52	283.05~291.31
2.12~2.18	10.95~11.28	56.52~58.17	291.31~299.81
2.18~2.25	11.28~11.61	58.17~59.86	299.81~308.56
2.25~2.31	11.61~11.95	59.86~61.61	308.56~317.56
2.31~2.38	11.95~12.30	61.61~63.41	317.56~326.83
2.38~2.45	12.30~12.65	63.41~65.26	326.83~336.37
2.45~2.52	12.65~13.03	65.26~67.16	336.37~346.19
2.52~2.60	13.03~13.41	67.16~69.12	346.19~356.29
2.60~2.67	13.41~13.80	69.12~71.14	356.29~366.69
2.67~2.76	13.80~14.20	71.14~73.22	366.69~377.40
2.76~2.83	14.20~14.62	73.22~75.36	377.40~388.41
2.83~2.91	14.62~15.04	75.36~77.55	388.41~400.00
2.91~3.00	15.04~15.48	77.55~79.82	
3.00~3.09	15.48~15.93	79.82~82.15	

*) 粒度範囲の上限は、その数値を含まず、未満、を要する。

(22)

41
像の面積から、同一の面積を有する円の直径を円相当径として算出する。それぞれの粒子の2次元画像の投影面積及び投影像の周長から上記の円形度算出式を用いて各粒子の円形度を算出する。

41
【0183】本発明における「円形度」とは、1ナノ粒子の凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合1.00を示し、トナー形状が複雑になるほど円形度は小さな値となる。

41
【0184】一般にトナー形状が不定形であるものは、トナー凸部、又は、凹部での帯電均一性が低く、さらに、不定形でもあるために静電潜像保持性とトナーとの接触面積が増加することにより、トナー付着力が高くなり、結果として転写残トナーの増加を招く。

41
【0185】具体的な測定方法としては、容器中に予め不純面形状物などを除きしたイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼン系ホジ分散剤を加えた後、さらに測定原料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散手段としては、超音波分散機U11-50型（エスエムエー社製）に振動子としての5のチタン合金チップを装着したものを、5分間分散処理を行い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上にならないように適宜冷却する。

41
【0186】該分散液濃度を、測定時のトナー濃度が3000~1万個/μlとなるように再調整し、前記装置を用いてトナーを1000個以上計測する。計測後、このデータを用いてトナーの円相当径や円形度分布等を求める。

41
【0187】次に、本発明のトナーの製造方法について説明する。

41
【0188】本発明のトナーを製造する方法としては、特公昭36-10231号公報、特開昭59-63856号公報、特開昭59-61842号公報に記載されている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法によるトナー化；単液法には可溶で水溶性重合開始剤が存在下で直接重合させてトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法によるトナー化；マイクロカプセル製法による界面重合法、in site 重合法によるトナー化；コアシェルベンゾソ法によるトナー化；特開昭62-106473号公報や特開昭63-186253号公報に開示されている様々な少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る会合重合法によるトナー化；当分散を特徴とする分散重合法によるトナー化；非水溶性有機溶媒に必要な樹脂類を溶解させた後水中でトナー化するという乳化分散法によるトナー化；さらに加工ニードルやエクストルーダー、或いはメダイア分散機等を用いてトナー成分を溶解、均一に分散させた後、冷却し、湿細胞を機械的に又はジェット気流下でターゲットに衝突させて所望のトナー粒径に微粉砕し、更に分級工程を経て粒度分布をシャープにせしめて

42
トナーを製造する粉砕法、さらに粉砕法で得られたトナーを溶媒中で加熱等により球形化処理しトナーを得る方法が挙げられる。

42
【0189】中でも、懸濁重合法、会合重合法、乳化分散法によるトナーの製造が好ましい。

42
【0190】さらに好ましくは小粒径のトナーが容易に得られる懸濁重合法が望まれる。さらに一旦得られた重合粒子に更に半量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるソー重合方法も本発明に好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる半量体中に、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。

42
【0191】トナーの製造方法として懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にトナーを製造することが可能である。半量体中に懸濁剤、着色剤、顔料、樹脂系重合重合体、重合開始剤、溶媒剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた半量体組成物を、マグネツリウム、カルシウム、バリウム、亜鉛、アルミニウム又は鉛を含む有する分散安定剤を有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザーにより分散せしめる。好ましくは単体組成物の液滴が所望のトナーのサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、通常50~95℃（好ましくは55~85℃）の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、必要に応じてpHを調整しても良い。更に、定着時の臭いの原因となる未反応の重合性半量体、副生成物等を除去するために反応液す。又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥する。

42
【0192】造粒中の水系媒体中のpHは特に厳密には受けないが、好ましくは、pH4.5~13.0、更に好ましくは4.5~12.0、特に好ましくは4.5~11.0、最も好ましくは4.5~7.5である。pHが4.5未満の場合は分散安定剤の一部に溶解があることがあり、またpHが13.0を超える場合はトナー中に添加されている成分が分解されてしまうことがあり、十分な帯電能力が発現出来なくなる可能性がある。造粒は酸性領域で行った場合には、分散安定剤が由来する金属のトナー中における含有量が過剰となるのを抑制することができ、本発明の規定を満たすようなトナーが得られやすくなる。

42
【0193】また、トナー粒子の洗浄をpH3以下、より好ましくは、pH1.5以下の酸を用いて行うことが好ましい。トナー粒子の洗浄を酸で行うことにより、トナー粒子表面に存在する分散安定剤を低減することがで

43
【0180】円形度及び円相当径の具体的な測定方法としては、ノニオン界面活性剤約0.1mgを溶解して、水10mlにトナー約5mgを分散させ分散液を調製し、超音波（20kHz、5.0W）を分散液に5分間照射し、分級装置を5000~20000高/μlとして、上記フロー式粒子像測定装置を用い、0.60μm以上159.21μm未満の円相当径を有する粒子の円形度分布を測定する。

43
【0181】測定の際は、東亜電機電子社（株）発行のFPIA-10000のカタログ（1995年6月版）、測定装置の操作マニュアル及び特開平8-136

80

(25)

47

定される。

【02141】

【外191】

$$\begin{aligned} SF-1 &= \frac{(\text{キリヤの最大値})}{(\text{キリヤの設置面積})} \times 4 \times 100 \\ SF-2 &= \frac{(\text{キリヤの周辺距離})}{(\text{キリヤの設置面積})} \times \frac{1}{4} \times 100 \end{aligned}$$

【02151】本発明のトナーと感光キヤリヤとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量％、好ましくは4～13質量％にする通常良好な結果が得られる。

【02161】本発明のトナーが適宜可能な画像形成方法を出荷例を参照しながら以下に説明する。

【02171】本発明のトナーは、磁性キヤリヤと混合し、例えば図3に示すような現像手段37を用いて画像形成方法に適用することができる。具体的には交番電界を印加しつつ、感光ドラムが静電荷後保持体（例えば、感光ドラム）33に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像組出持体（現像スリー）31と感光体ドラム33の距離（S-D間距離）は100～1000μmであることがキヤリヤ付着防止及びドラム型現像の向上において良好である。100μmより小さいと現像剤の供給が十分に成りやすく、画像濃度が低くなり、1000μmを超えると静電S1からの能力線が近かり静電ドラムの密度が低くなり、ドラム再現像に成りやすく、キヤリヤを構成する力が弱まりキヤリヤ付着が生じやすくなる。トナー411は、逐次現像器へ供給され、搬送手段35及び36でキヤリヤと混合され、固定磁石34を内包している現像スリー31まで搬送される。

【02181】交番電界のピーク間の電圧は500～5000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、液形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には感光ドラムを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【02191】良好に搬送したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ絞り電圧（Vbac）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbacは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下がよい。

【02201】コントラスト電位としては、十分画像濃度が得るように200V～500Vが好ましく用いられる。

【02211】周波数が500Hzにより低いとプロセス

48

スピードにも関係するが、キヤリヤへの電荷注入が起こるためにキヤリヤ付着、あるいは間接を促すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えるという電界に対してトナーが追いつけず電荷低下を招きやすい。

【02221】十分な画像濃度を出し、ドラム再現像に疲れ、かつキヤリヤ付着のない現像を行うために現像スリー31上の感光ドラムの電圧はドラム33との接触幅（現像ニツクC）を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニツクCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドラム再現像を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のバックキヤリヤが引き電極の動作を止めてしまったり、またキヤリヤ付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニツクの調整方法としては、現像剤供給部材32と現像スリー31との距離Aを調整したり、現像スリー31と感光体ドラム33との距離Bを調整することによってニツク幅を適宜調整する。

【02231】特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、セゼンク用、シツン用、及びイエロー用の3個以上の現像器が使用され、本発明のトナーを用い、特にデジタル濃度を形成した現像システムと組み合わせることで、感光ドラムの影響がなく、濃度を乱さないためにドラム濃像に対して忠実に現像することが可能となる。電写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【02241】さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数回の複写において画質低下が抑制され、本発明の効率が十分に発揮される。

【02251】静電荷保持体33上のトナー画像は、コ罗纳帯電器の如き転写手段43により転写材へ転写され、転写材上のトナー画像は、加熱ローラ46及び加圧ローラ5を有する加熱加圧定着手段によって定着され、転写材に定着画像が形成される。静電荷保持体33上の転写残トナーは、クーリーングプレーの如きクーリーング手段44で静電保持体33から除去される。本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クーリーング性に優れているので、静電荷保持体上にフルミネツタを生じにくい。さらに、多量残画が残った場合でも従来のトナーよりも、本発明のトナーは外流漏れのトナー表面への埋没が少なかったため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。

【02261】良好なフルカラー画像を得るためには好ましくは、セゼンク用、シツン用、イエロー用、ブラツク用の現像器を有し、ブラツクの現像が最後に実行される様に配置された画像形成装置を用いることで引き締まった画像を得ることができる。

【02271】フルカラー又はフルカラー画像形成方法を良好に実現し得る画像形成装置の一例を図4を参照しながら説明する。

【02281】図4に示されるカラー電子写真装置は、装

49

置本体の右側から装置本体の略中央部において設けられている転写材搬送系1と、装置本体の略中央に、上記転写材搬送系1を構成している転写ドラム415に近接して設けられている潜像形成部11と、上記潜像形成部11と近接して配設されている現像手段（すなわち回転式現像装置）111とに大別される。

【02291】上記転写材搬送系1は、以下の様な構成となっている。装置開口部に設置自在な転写材保持用トレイ4102及び4103が一部例外に突出して配設されている。該トレイ4102及び4103の軌道上部には給紙ローラ404及び405が配設され、これら給紙用ローラ404及び405と左方に配された矢印A方向に回転自在な転写ドラム415とを連係するように、給紙用ローラ406及び給紙ガイド407及び408が設けられている。上記転写ドラム415の外周面近傍には回転方向上流側から下流側に向かって当接用ローラ409、クリツバ410、転写材分離用帯電器422、分離爪412が順次配設されている。

【02301】上記転写ドラム415の外周側には転写帯電器413、転写材分離用帯電器414が配設されている。転写ドラム415の転写材が巻き付く部分にはリリフとゼンリヂンの如き、ホリラーで形成されている転写シート（図示せず）が張り付けられており、転写材は該転写シート上に静電的に密着貼り付けられている。上記転写ドラム415の右側上部には上記分離爪412と近接して搬送ベルト手段416が配設され、該搬送ベルト手段416の転写材搬送方向終端（右側）には定着装置418が配設されている。定着装置418は、宛紙本体438を内部に有する定着ローラ429と、加圧ローラ30とを有している。該定着装置418よりもさらに搬送方向下流には搬送ローラ452、その先には、装置本体401の外へと延在し、装置本体401に対して着脱自在な排出口トレイ417が配設されている。

【02311】次に、上記潜像形成部11の構成を要約する。図4矢印方向に回転自在な静電荷保持体である感光ドラム（例えば、OPC感光ドラム）419が、外周面を上記転写ドラム415の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム419の上方でその外周面近傍には、該感光ドラム419の回転方向上流側から下流側に向かって除電用帯電器421、クーリーング手段420及び一次帯電器423が順次配設され、さらに上記感光ドラム419の外周面上に静電潜像を形成するためのレーザビームスキャナのごとき露光手段424、及びビミラーのごとき露光反射手段425が配設されている。

【02321】上記回転式現像装置111の構成は以下のごとくである。上記感光ドラム419の外周面と対向する位置に、回転自在な筐体（以下「回転体」という）426が配設され、該回転体426中には潜像種の現像装置が周方向の四位置に搭載され、上記感光体ドラム41

(26)

50

9の外周面上に形成された静電潜像を可視化（すなわち現像）するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー・現像装置427Y、セゼンク現像装置427M、シツン現像装置427C及びブラツク現像装置427BKを有する。

【02331】上記のごとき構成の画像形成装置全体のシークエンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム419が図4矢印方向に回転すると、該感光ドラム419は一次帯電器423によって帯電される。図4の装置においては、感光ドラム419の周速（以下、プロセススピードとする）は100mm/sec以上（例えば、130～250mm/sec）である。一次帯電器423による感光体ドラム419に対する帯電が行われると、原稿428のイエロー画像信号にて露光されたレーザ光L1による画像露光が行われ、感光ドラム419上に静電潜像が形成され、回転体426の回転によりあらかじめ現像位置に定着されたイエロー現像装置427Yによって上記静電潜像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

【02341】給紙ガイド407、給紙ローラ406、給紙ガイド408を経由して搬送されてきた転写材は、所定のサイズ（例えば、A4）においてクリツバ410により保持され、当接用ローラ409と該当接用ローラ409と対峙している電極とによって静電的に転写ドラム415に巻き付けられる。転写ドラム415は、感光ドラム419と同期して図4矢印方向に回転しており、イエロー現像装置427Yにより形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム419の外周面と上記転写ドラム415の外周面とが当接している部位にて転写帯電器413によって転写材には転写される。転写ドラム415はそのまゝ回転を継続し、次の色（図4においてはセゼンク）の転写に備える。

【02351】感光ドラム419は、上記除電用帯電器421により除電され、クーリーングプレードによるクーリーング手段420によってクーリーングされた後、再び一次帯電器423によって帯電され、次のセゼンク画像信号により画像露光が行われ、静電潜像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム419上にセゼンク画像信号による露光により静電潜像が形成される間に回転して、セゼンク現像装置427Mを上述した所定の現像位置に配置し、所定のセゼンクトナーにより現像を行う。引き続き、上述したごときプロセスをそれぞれシツン色及びブラツク色に対して実施し、四色のトナー像の転写が終了すると、顕像像を担持する転写材は各帯電器422及び414により除電され、上記クリツバ410による転写材の保持が解除されると共に、該転写材は、分離爪412によって転写ドラム415より分離され、搬送ベルト416で定着装置418に送られ、熱と圧力により定着されるフルカラーグラフィックシークエンスが終了し、所要のフルカラーグラフィック

(27)

51

像が転写材の一方の面に形成される。

【0236】次に、図5を参照しながら、他の画像形成方法を説明する。

【0237】図5に示す装置システムにおいて、現像器54-1、54-2、54-3、54-4に、それぞれシフトナーを有する現像剤、セシフトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックナーを有する現像剤が導入され、感光ドラムと現像方式又は非電荷一成分採取方式によって静電荷像保持体51に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が静電荷像保持体51上に形成される。静電荷像保持体51はアセ-Se、CdS、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光増電導材料層を持つ感光ドラム或いは感光ベルトである。静電荷像保持体51は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0238】静電荷像保持体51としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する静電荷像保持体が好ましく用いられる。

【0239】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送層を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0240】有機感光層の電荷材料はポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニンジ性が良く、クリーニンジ不良、感光体へのトナーの融着、外漏れのフィルムシフトが起こりにくい。

【0241】帯電工程では、コロナ帯電器を用いる静電荷像保持体51とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型的方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シフト化、低オゾン発生化のために図5に示す如く接触方式のもが好ましく用いられる。

【0242】帯電ローラ52中は、中心の芯金52bとその外周を形成した導電性弾性層52aとを基本構成とするものである。帯電ローラ52は、静電荷像保持体51面に押圧力をもって圧接され、静電荷像保持体51の回転に伴い回転駆転する。

【0243】帯電ローラを出した時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5\sim 500\text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧 $=0.5\sim 5\text{ kVp}$ 、交流周波数 $=50\text{ Hz}\sim 5\text{ kHz}$ 、直流電圧 $=\pm 0.2\sim 1.5\text{ kV}$ であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 $=+0.2\sim \pm 5\text{ kV}$ である。

【0244】その他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

52

【0245】接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ニムが好ましく、その表面に弾塑性感膜をうけても良い。弾塑性感膜としては、オイロン系樹脂、PVDf（ポリフッ化ビニリデン）、PVDc（ポリ塩化ビニリデン）が適用可能である。

【0246】感光体上のトナー像は、電圧（例えば、 $0.1\sim \pm 5\text{ kV}$ ）が印加されている中間転写体55に転写される。転写後の感光体表面は、クリーニンジブレード58を有するクリーニンジ手段59でクリーニンジされる。

【0247】中間転写体55は、パイプ状の導電性芯金55bと、その外面に形成した中抵抗の弾性薄膜55aからなる。芯金55bは、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもので良い。

【0248】中抵抗の弾性薄膜55aは、シリコンゴム、フロン（登録商標）ゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエン）の3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、炭化チタン等の知き導電性粉末を配合分散して電導率調整（低抵抗化）を $10^5\sim 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは絶縁物質の層である。

【0249】中間転写体55は静電荷像保持体51に対して並行に軸受けさせて静電荷像保持体51の下面部に接触させて配設しており、静電荷像保持体51と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0250】静電荷像保持体51の面に形成保持された第1色のトナー像が、静電荷像保持体51と中間転写体55とが接する転写ニツ部を通過する過程で中間転写体55に対する印加転写バイアスで転写ニツ域に形成された電界によって、中間転写体55の外面に対して順次に中間転写されている。

【0251】必要により、監視自在なクリーニンジ手段50により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写体55の表面がクリーニンジされ、中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニンジ手段50は、中間転写体表面から離される。

【0252】中間転写体55に対して並行に軸受けさせて中間転写体55の下面部に接触させて転写手段が備設され、転写手段57は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体55と同じ周速度で矢印の時針方向に回転する。転写手段57は接触中間転写体55と接触するように配設されているが、またベルト等が中間転写体55と転写手段57との間に接触するように配置されても良い。

【0253】転写ローラの場合、中心の芯金57bとその外周を形成した導電性弾性層57aとを基本構成とするものである。

【0254】中間転写体及び転写ローラとしては、一般

53

的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができ、特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0255】中間転写体及び転写ローラの厚度は、 $1\sim 1.5\text{ mm}$ 程度に制限される。本発明に用いられる中間転写体は、 $10\sim 40\mu\text{m}$ の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の厚度は、中間転写体の弾性層の厚度より厚く $4\sim 1\sim 80\mu\text{m}$ の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に剥離が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0256】転写手段57は中間転写体55と等速度或いは周速度に差をつけて回転させる。転写材56は中間転写体55と転写手段57との間に搬送されると同時に転写手段57にトナーが有する静電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体55上のトナー像が転写材56の表面側に転写される。

【0257】転写用回転体の材質としては、帯電ローラと同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5\sim 500\text{ g/cm}$ で、直流電圧が $\pm 0.2\sim \pm 10\text{ kV}$ である。

【0258】例えば、転写ローラの導電性弾性層57bはカーボンの如き導電材を分散させたポリブタン、エチレン・プロピレン・ジエン系三元共重合体（EPDM）といった体積抵抗 $10^6\sim 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金57aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2\sim \pm 10\text{ kV}$ が好ましい。

【0259】次いで転写材56は、バグテンタ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加熱ローラとを基本構成とする定荷器60へ搬送され、加熱ローラと加熱ローラ間を通過することによってトナー像が転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いても良い。

【0260】次に、一成分系現像方法について説明する。本発明のトナーは磁性・成分現像方法、非磁性・成分現像方法の如き一成分現像方法に適用し得る。磁性地分現像方法について、図6を参照しながら説明する。

【0261】図6において、現像剤保持体（現像スリーブ）63の略右半周面はトナー容器64内のトナー溜りに暫時接触していて、その現像スリーブ63近傍のトナーが現像スリーブ面にスリーブ内の磁気発着手段6

(28)

54

5の磁気で及び/又は静電気力により引き留保持される。

現像スリーブ63が回転駆動されるとそのスリーブ面の磁性トナー層が漏れ部材66の位置を通過する過程で略均一な厚さの薄膜Tとして形成される。磁性トナーの帯電は主として現像スリーブ63の回転に伴うスリーブ上の摩擦接触によりなされ、現像スリーブ63上の正電荷トナー薄膜面は現像スリーブ63の回転に伴い静電荷像保持体67側へ回転し、静電荷像保持体67と現像スリーブ63の摩擦近部である現像領域部Aを通過する。この通過過程で現像スリーブ63面部の磁性トナー層の帯電トナーがバイアス印加手段68により静電荷像保持体67と現像スリーブ63間に印加した直流と交流電圧による電流と交流電界により集積し、現像領域部Aの静電荷像保持体67面と、現像スリーブ63面との間（間隙a）を往復運動する。最終的には現像スリーブ63側の磁性トナーが静電荷像保持体67面の表面に帯電の電位バリエーションに応じて選択的に移行付着してトナー像Tが順次に形成される。現像領域部Aを通過して、磁性トナーが選択的に消費された現像スリーブ面はトナー容器64のトナー溜りへ再回転することにより磁性トナーの再供給を受け、現像領域部Aへ現像スリーブ63の帯電トナー薄膜T1面が移送され、繰り返して現像工程が行われる。図6において用いられるトナー薄層化手段としての現像部材66は、スリーブと一定の間隙を有して配設される金属ブレード、磁性ブレードの如きドクターブレードである。あるいは、ドクターブレードの代わりに、金属、樹脂、セラミック製のローラを用いても良い。

【0262】磁性スリーブを使用する場合の例を図7に示す。

【0263】磁性スリーブ70上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側を磁性スリーブ70の弾性に抗して現像剤保持体（現像スリーブ）79の軸方向或いは逆方向にたわみ状態にして弾性スリーブ70の内面側（逆方向の場合には外面側）を現像スリーブ79の表面に薄度の弾性弾性を有するものとして当接させる。この様な状態によると、磁電の変動に対してより安定に薄く、緻密なトナー層が得られる。

【0264】弾性スリーブを使用する場合、現像スリーブ、弾性スリーブ表面にトナーが蓄積しやすいが、本発明トナーは弾塑性に優れ摩擦静電性が安定しているので好ましく用いられる。

50

(29)

55

【0265】 磁性一成分現像方法の場合、溝状ゾンド70と現像スリーフ79との当接圧力は、スリーフ径線方向の線圧として、 0.1 kN/m 以上、好ましくは $0.3\sim2.5\text{ kN/m}$ 、更に好ましくは $0.5\sim1.2\text{ kN/m}$ が好ましい。静電荷電保持体78と現像スリーフ79とは接触していても良いが、好ましくは静電荷電保持体78と現像スリーフ79との間隙 α は、 $5.0\sim5.0\text{ }\mu\text{m}$ に設定される。現像スリーフ79上の線圧トナー層の厚さは、静電荷電保持体78と現像スリーフ79との間隙 α よりも薄いくことが最も好ましいが、場合により線圧トナー層を構成する磁性トナーの多寡の趣のうち、一部は静電荷電保持体78に接する程度に線圧トナー層の厚度を規制してもよい。現像スリーフ79は、静電荷電保持体78に対し、 $100\sim200\%$ の速度で回転される。バイアス印加手段76による交番バイアス電圧は、ピークトクピークで 0.1 kV 以上、好ましくは $0.2\sim3.0\text{ kV}$ 、更に好ましくは $0.3\sim2.0\text{ kV}$ で用いるのが良い。交番バイアス周波数は、 $0.5\sim5.0\text{ kHz}$ 、好ましくは $1.0\sim3.0\text{ kHz}$ 、更に好ましくは $1.5\sim3.0\text{ kHz}$ で用いられる。交番バイアス波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波の如き波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交差バイアスも利用できる。また直流バイアスを併用するのも好ましい。

【0266】 次に非磁性一成分現像を行う場合の現像方法の一例を図8を参照しながら説明する。

【0267】 85は静電荷電保持体であり、溝像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。84は現像剤塗布体（現像スリーフ）であり、アルミニウムあるいはステンレスの如き非磁性スリーフからなる。現像スリーフ84はアルミニウム、ステンレスの組合をそのまき用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスペースの如き球形粒子を吹きつけて均一にしたものや、鏡面処理したもの、あるいは樹脂でコートしたものがよい。トナーTはホップ81に貯蔵されており、トナー塗布ローラ82によって現像スリーフ82上へ供給される。トナー塗布ローラ82として、例えば炭素ボリウレンツォラムの如き多孔質弾性体の弾性材より成るローラが好ましく用いられる。該ローラを現像スリーフ84に對して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーフ84上へのトナー供給と共に、現像スリーフ84上の現像後のトナー（未現像トナー）の抜き取りを行う。この際、トナー塗布ローラ82の現像スリーフ84への当接圧（nip幅）は、トナーの供給及び抜き取りのパラメータを考慮すると、 $2.0\sim10.0\text{ mm}$ が好ましく、 $4.0\sim6.0\text{ mm}$ がより好ましい。トナーに對しスレンスが付与され、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーフ84、トナー塗布ローラ82へトナーの蓄積、同層が生じやすくなるが、本発明のトナーは、流動性、離型

56

性に優れ、耐久安定性を有しているので、図8に示す現像器においても好ましく用いられる。また、トナー塗布ローラ82のかわりに、ナイロン、レーヨン等の如き樹脂繊維より成るアラジローラを用いてもよい。図8に示す現像方法は、非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効である。現像スリーフ84上に供給されたトナーは、現像部783によって薄層かつ均一に塗布される。トナー増量部783は、弾性ゾンド又は弾性ローラで現像スリーフ84表面にトナーを圧接塗布する方法は特に好ましい。弾性ゾンド又は弾性ローラは、所望の弾性にトナーを帯電するのに適した導電帯電率の材質のものを用いることが好ましい。トナー規制部783は、シリコンゴム、ウレタンゴム、アクリルエタジエンゴムが好適である。さらに、ポリイミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリル系樹脂の如き有機樹脂層をトナー規制部783に設けてもよい。

【0268】 線圧性ゾンド又は弾性ローラと現像スリーフ84との当接圧力は、スリーフ径線方向の線圧として、 $0.1\sim2.5\text{ kN/m}$ 、好ましくは $0.5\sim1.2\text{ kN/m}$ が有効であり、当接圧力を、 $0.1\sim2.5\text{ kN/m}$ に調整すること、トナーの凝集を効果的に防ぐことが可能になり、またトナーの静電帯電量を同時にならしげることが可能になる。ゾンドに対する系においては、特に非磁性一成分現像方法においては、十分な面電荷を得るために、現像スリーフ84は静電荷電保持体85に對し、 $100\sim300\%$ の周速で回転される。好ましくは $120\sim250\%$ の周速で回転される。

【0269】 現像スリーフ84と静電荷電保持体85とは、接触させて配置しても、非接触として配置してもよい。非接触で配置する場合には、現像スリーフ84上のトナー層の厚さを現像スリーフ84と静電荷電保持体85との間隙 α よりも小さくし、この間隙に交番電界を形成することが好ましく、間隙 α としては $50\sim500\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。バイアス電源86により現像スリーフ84に交番電場または交番電場と直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーフ84上から静電荷電保持体85上へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができ。

【0270】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これは、本発明に何ら限定するものではない。なお、以下の配合における部数は、特に説明のない場合は「質量部」である。

【0271】 〔硫黄元素含有重合体1の製造〕 攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、ス

(30)

57

チレン470部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体1を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=20000$ 、揮発分1%以下、 $T_g=65^\circ\text{C}$ 、残存モノマー=900ppmであった。

【0272】 尚、得られた硫黄元素含有重合体1の膜厚は、 20 mg KOH/g であった。また、以下の硫黄元素含有重合体2～8の膜厚は、 $18\sim25\text{ mg KOH/g}$ であった。

【0273】 〔硫黄元素含有重合体2の製造〕 攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン300部、メタノール100部、スチレン470部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド12部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体2を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=36000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=65^\circ\text{C}$ 、残存モノマー=900ppmであった。

【0274】 〔硫黄元素含有重合体3の製造〕 攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン50部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸50部、ラウリルパーオキサイド12部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体3を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=40000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=98^\circ\text{C}$ 、残存モノマー=900ppmであった。

【0275】 〔硫黄元素含有重合体4の製造〕 攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン470部、メタクリルメタニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体4を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=22000$ 、揮発分1%以下、残存モノマー=800ppmであった。

【0276】 〔硫黄元素含有重合体5の製造〕 攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン300部、メタノール100部、ス

58

チレン470部、メタクリルメタニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド12部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体5を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=40000$ 、揮発分1%以下、残存モノマー=800ppmであった。

【0277】 〔硫黄元素含有重合体6の製造〕 攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン300部、メタノール100部、水酸化カリウム20部、スチレン470部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸40部、アクリル酸-2-エチルヘキシル90部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、40℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体6を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=19000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=65^\circ\text{C}$ 、残存モノマー=900ppmであった。

【0278】 〔硫黄元素含有重合体7の製造〕 攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン520部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸20部、アクリル酸-2-エチルヘキシル60部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下60℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、50℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体7を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=45000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=76^\circ\text{C}$ 、残存モノマー=200ppmであった。

【0279】 〔硫黄元素含有重合体8の製造〕 攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管の付いた2リットルフラスコにトルエン100部、メタノール300部、スチレン540部、2-アクリルアミド2-メチルプロパニルホン酸12部、アクリル酸-2-エチルヘキシル48部、ラウリルパーオキサイド10部を仕込み、攪拌、窒素導入下60℃で10時間密液重合し、内容物をフラスコから取り出し、50℃で減圧乾燥後、ハンパーミルにて粗砕して、硫黄元素含有重合体8を製造した。得られた重合体の物性は、 $M_w=48000$ 、揮発分1%以下、樹脂 $T_g=81^\circ\text{C}$ 、残存モノマー=200ppmであった。

【0280】 〔実施例1〕

反応器中のイオン交換水1000質量部に、リン酸ナトリウム14質量部ならびに10%塩酸を4.5質量部投入し、N2ベージしながら65℃で60分保温した。10分後、N2ベージを止し、攪拌機を用いて、12

※※※

なお、比較対象の5国は、過去の平均値は、

※※【表十】

★ ★ ★【表5】

【表6】

27

【表】**

	トナーNo.	A環境		B環境		C環境	
		1次転写	2次転写	1次転写	2次転写	1次転写	2次転写
要修例 18	ラゼソタトナー-1						
	シアソトナー-1	A	A	A	A	A	A
	イエロートナー-1						
	ドラックトナー-2						
実 施 例 19	ラゼソタトナー-14						
	シアソトナー-2	A	A	A	A	A	A
	イエロートナー-2						
	ドラックトナー-3						
比 較 例 7	ラゼソタトナー-17						
	シアソトナー-3	C	D	C	D	D	D
	イエロートナー-3						
	ドラックトナー-5						

【0354】上記の実施例及び比較例における各評価の方法を以下に示す。

トナーの2成分摩擦帯電量はグローオフ法に基づき、以下の方法により測定する。

【0355】図1は、トナーの2成分摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。先ず、底に日開き $20\mu\text{m}$ （6

- 3) 5メッシュ) のスクリーン3枚のある金属製の測定容器
- 2) に標準器電圧を測定しよとすると、トーチとセキヤリアの振とよざれた混合容器2、2gを入れ金属製のフタ4枚をする。このときの測定容器2全体の重量を秤り W
- 1) (g) とする。次に、吸引機1 (測定容器2と接する部分) は少なくとも2枚の絶縁体) において、吸引口7から吸引し風速調節弁6を調整して真空計5の圧力を25.0 mm

5) は下式の如く計算される。

トナーの摩擦帯電量 (mC/kg) = $\frac{C \times V}{W_1 - W_2}$

【0357】なお、測定試料の調製は以下のようにして

行った。トナーとキャリアの混合比を7:93とし、混合重量20gの測定試料を調製した。キャリアとしては、シリコン樹脂コートされた酸化亜鉛分散型キャリアを用いた。トナーには、外添剤としてBET法による比表面積が100m²/gである導電性炭素(チタン微粉体)をトナー粒の100質量割に封じ、0質量割を外添剤とした。

【0358】測定環境は、A環境(13℃/10%RH)、B環境(20℃/60%RH)、C環境(32℃/80%RH)の3環境とし、まずA、B、Cの各環境下に24時間放置した測定試料を150回電圧として帯電量を測定した。ついで、上記の試料をそれぞれ3環境で7日間放置した後、1回電圧として帯電量を測定し、さらに150回電圧として帯電量を再度測定する。

2) 1成分系炭素微粉の混合のトナー帯電量の測定

現象スリープ上のトナーを吸引し、クーロンメーターで帯電電量Q(mC)を測定し、かつ、吸引したサンプル重量M(kg)を測定し、Q/M(mC/kg)を測定する。

【0359】測定環境は、2成分系炭素微粉の混合と同様に、A環境、B環境、C環境の3環境とした。また、測定方法としては、A、B、C各環境に24時間放置した後、1成分系炭素微粉を現象スリープ上回収機にセットし、30秒間回収させて帯電量を測定する。次いで測定試料をそれぞれ3環境でさらに7日間放置した後、同様にセ

(39)

つとし、1秒間回転させて帯電量を測定し、さらに30秒間回転させて帯電量を測定する。

3) 画像測定

静电帯電保持板上でベタ部の濃度調整設定をした実地内記載のペンシとオイル塗布機能のない直径4.0mmの熱ローラー外部装置を用いて、ベタ部の定着画像を出し、Macbeth RD918 (マクベス社製)にて画像濃度を測定した。

【0360】尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のもを使用し、転写材は75g/㎡2 (ゼロックス社製) の普通紙を用いた。

【0361】A、B、C各環境に24時間放置したトナーの充填された画像形成装置を24時間放置した後、画像比率5%画像を1000枚通紙した後、全ベタの定着画像を1枚出し、画像濃度を測定する。次に、画像形成装置をそれぞれ環境で、さらに7日間放置した後、画像比率5%の画像を1枚通紙した後、全ベタの定着画像を1枚出し、画像濃度を測定する。さらに画像比率5%画像を1000枚通紙した後、全ベタの定着画像を1枚出し、画像濃度を測定する。

1) 転写効率の測定
画像濃度を測定した実地内記載のペンシを用いて、A、B、C各環境一定面積のフルカラー4色の全ベタ画像を出し転写効率を測定した。

【0362】本発明において、一次転写効率は以下のようにして求める。

【0363】フルカラー4色のベタ画像を出し、中間転写体上に未定着トナーと中間転写体上の未定着トナーに残った一次転写残トナーと中間転写体上の未定着トナーをエアーで吸引し、サンプリングされたトナーの重量から計算して求める。計算式を以下に示す。

【0364】一次転写効率 (%) = $\left(\frac{\text{中間転写体上の未定着トナー}}{\text{中間転写体上の未定着トナー} + \text{感光ドラム上の転写残トナー}} \right) \times 100$

また、二次転写効率は以下のようにして求めた値である。フルカラー4色のベタ画像を出し、中間転写体上に残った一次転写残トナーと、80g/㎡2紙上の未定着トナーをエアーで吸引し、サンプリングされたトナーの重量から計算して求めた値である。計算式を以下に示す。

【0365】二次転写効率 (%) = $\left(\frac{\text{紙上の未定着トナー}}{\text{紙上の未定着トナー} + \text{中間転写体上の転写残トナー}} \right) \times 100$

A: 90%以上
B: 80%以上90%未満
C: 70%以上80%未満
D: 70%未満

5) ハーフトーン画像の均一性
B環境における画像濃度の評価の後 (2000枚の通紙後)、更に画像比率5%画像を、2成分系現像装置の場合

76

には10000枚通紙、1成分系現像装置の場合には2000枚通紙し、所定枚数終了時の画像におけるハーフトンの均一性を目視で確認した。

【0366】

A: 非常に均一性がとれた画像である。

【0367】

B: 均一性がとれた画像である。

【0368】

C: 端部に少し不均一部分が認められる。

【0369】

D: 全面で不均一部分が認められる。

6) 定着性の評価

上記のペンシを用いてB環境 (20℃/60%RH) において、トナー乗り量1.0mg/cm²の未定着画像を出し、オイル塗布機能のない直径4.0mmの熱ローラー外部装置にて、180℃、120mm/secの定着条件で評価した。尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のもを使用し、転写材は75g/㎡2 (ゼロックス社製) の普通紙を用いた。

A: 定着性は良好であった。

B: 直径2mm未満の小さいひびくれが1個から5個あるレベル。

C: 直径2mm未満の小さいひびくれが6個から10個あるレベル。

D: 直径2mm未満の小さいひびくれが11個以上あるレベル、あるいは直径2mm以上の大きいひびくれがあるレベル。

7) 定着性の評価

上記のペンシを用いてA環境 (13℃/10%RH) において、トナー乗り量1.0mg/cm²の未定着画像を出し、オイル塗布機能のない直径4.0mmの熱ローラー外部装置にて、180℃、120mm/secの定着条件で評価した。尚、このときのローラ材質としては、上部、下部ともに、フッ素系のもを使用し、転写材は90及び75g/㎡2 (ゼロックス社製) の普通紙を用いた。尚、ひびくれの観察は、2cm×5cmのパッチ2ヶ所において行った。

A: 90及び75g/㎡2共に定着性が良好であった。

B: 75g/㎡2にて定着性が良好であった。

C: 75g/㎡2にて直径2mm未満の小さいひびくれが1個から5個あるレベル。

D: 75g/㎡2にて直径2mm未満の小さいひびくれが6個以上あるレベル。
もしくは、大きな直径2mm以上の大きなひびくれがあるレベル。

【0370】

【発明の効果】 本発明は、良好な帯電性と環境安定性を有しており、連続通紙においても良好な転写率が保て、且つ良好な定着性を有するトナー、該トナーの製造方法

(40)

及び該トナーを用いた画像形成方法を提供するものである。

【面の簡単な説明】

【図1】 トナーのトリボ電荷量を測定する装置の概略的説明図である。

【図2】 磁気刷り粉散粉装置に内蔵されているトナー粒子的断面の模式図である。

【図3】 本発明のトナーが適用され得る現像装置の概略

図である。

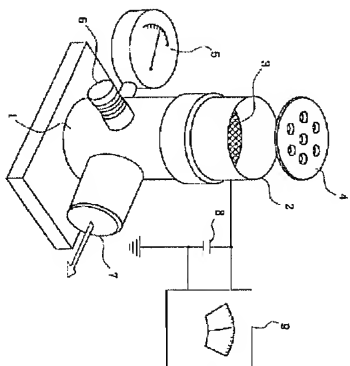
【図4】 フルカラー又はマルチカラーの画像形成方法を説明するための説明図である。

【図5】 中間転写体使用の画像形成方法の概略図である。

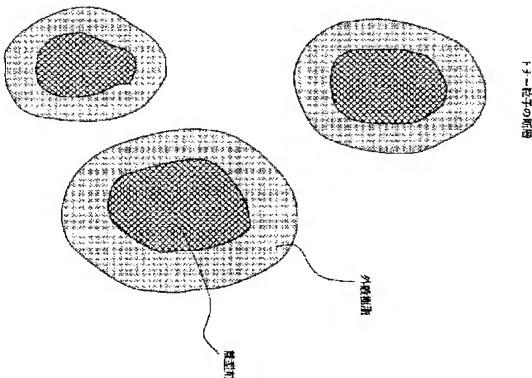
【図6】 磁気・成分現像装置を示す概略図である。

【図7】 磁気・成分現像装置を示す概略図である。

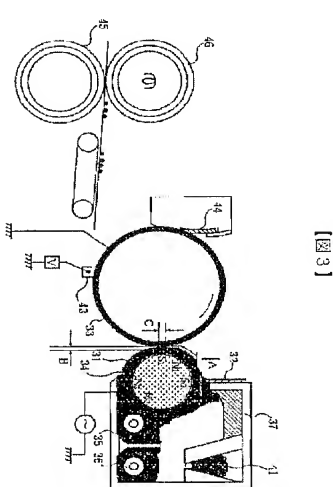
【図8】 非磁気・成分現像装置を示す概略図である。



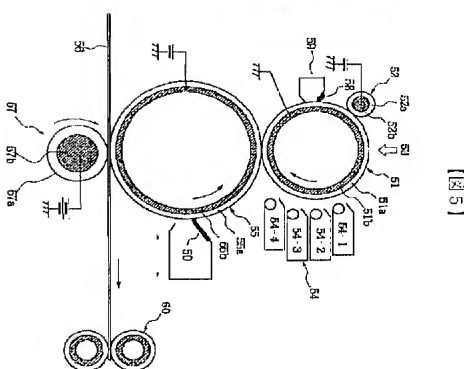
【図1】



【図2】



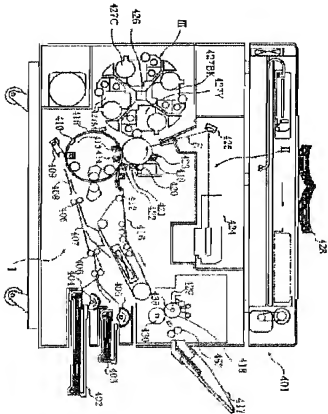
【図3】



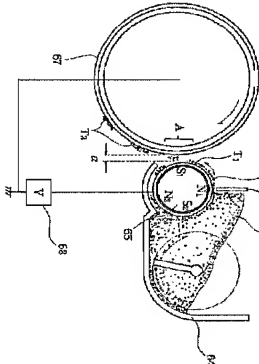
【図5】

(41)

【図4】



【図6】



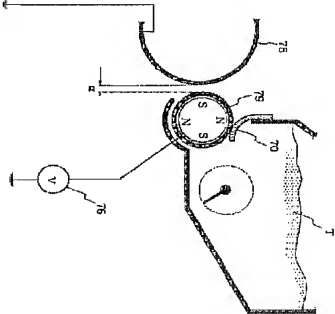
(42)

(72)発明者 谷内 信也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

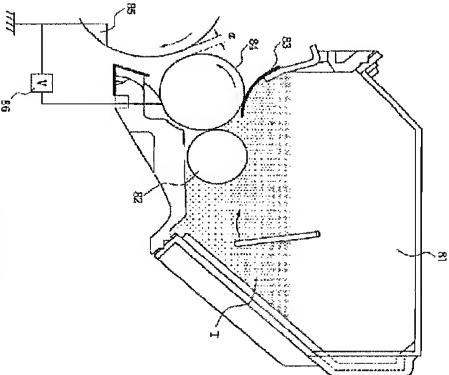
(72)発明者 中川 義広
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

Fターム(参考) 21005 AA01 AA06 AA15 AB06 CA03
CA08 CA14 CA15 CP06 CB20
EA03 EA06 EA07 EA10
21030 AD01 BH42 BH14
21077 AD06 EA03 EA14

【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号

F 1 3 2 1 7-73-1 (参考)

G 0 3 G 9 / 0 8 3 8 4

1 5 / 0 8 5 0 7 L

(72)発明者 野中 寛之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(72)発明者 半田 智史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(72)発明者 川上 安明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(72)発明者 森本 裕二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内